PRACA DOKTORSKA

Dariusz Świerczyński

BUDOWA POŁĄCZEŃ INKLUZYJNYCH KALIKSREZORCYNARENÓW

Praca doktorska wykonana
w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Promotor:
Prof. dr hab. Janusz Lipkowski

Warszawa 2005

Składam serdeczne podziękowania Panu
dr hab. Januszowi Lipkowskiemu za nieocenioną pomoc, przewodnictwo naukowe oraz bezcenne porady przy wykonaniu pracy doktorskiej.

Jestem wdzięczny Pani dr Kindze Suwińskiej za cierpliwe wprowadzenie w tajniki krystalografii od strony praktycznej.

Serdecznie dziękuję mojej żonie Wiolecie za ogromny wkład przy oczyszczaniu związków gości stosowanych w syntezie kompleksów inkluzyjnych.

Dziękuję również pracownikom zakładu II, których życzliwe wsparcie umożliwiło rozwiązanie wielu problemów.

Praca ta powstała w ścisłej współpracy z grupą badawczą prof. V. I. Kalchenko z Instytutu Chemii Organicznej Ukraińskiej Narodowej Akademii Nauk w Kijowie.

Część wyników przedstawionych w pracy doktorskiej powstała dzięki finansowemu wsparciu Ministerstwa Nauki i Informatyzacji (projekt badawczy nr 4 T09A 143 23).

Wyniki badań zamieszczone w pracy doktorskiej były prezentowane na następujących .onferenc'

1 ..ry krystaliczne wybranych pochodnych kalix[4]rezorcynarenów", -. ..onwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, Polska, 27 – 28 czerwca 2002. Poster.

2. „Inclusion complexes of tetraethylocalix[4]resorcinarene", IX-th International Seminar of Inclusion Compounds (ISIC-9), Nowosybirsk, Rosja, 23 – 27 czerwiec 2003. Poster.

3. „Nonsubstituted calix[4]resorcinarenes as receptors in supramolecular chemistry", Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium on Supramolecular Chemistry, Kijów, Ukraina, 24 – 27 listopad 2003. Prezentacja ustna.

,. „Calix[4]resorcinarenes as molecular receptors of the cyclic diamines", 46 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, Polska, 24 – 25 czerwiec 2004. Poster.

5. „C-ethyl-resorcinarene as a receptor for monocyclic, nonaromatic guests containing nitrogen. X-ray study of inclusion complex", 8-th International Conference on Calixarenes (CALIX 2005), Praga, Czechy, 25 – 29 lipiec 2005. Poster.

Spis treści

1 Wstęp i cel pracy

Chemia supramolekularna jako dyscyplina naukowa pojawiła się w drugiej połowie dwudziestego wieku. Od momentu jej powstania pojawiło się wiele definicji i obszaru badań, których dziedzina ta dotyczy. Generalnie chemia supramolekularna wiąże się z wszelkimi zagadnieniami dotyczącymi niekowalencyjnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami chemicznymi, które prowadzą do powstania funkcjonalnie nowych indywiduów chemicznych posiadających pewne mierzalne właściwości fizykochemiczne. Poznanie natury tych oddziaływań oraz ich wpływ na strukturę i własności chemiczne ma ogromne znaczenie w poznaniu procesów zachodzących na poziomie ponad molekularnym. Problem ten szczególnie dotyczy m.in. zagadnień związanych z samoorganizacją, katalizą, rozpoznawaniem molekularnym, procesami transportowymi obserwowanych u organizmów żywych, u których procesy te są podstawą ich funkcjonowania a tym samym życia. Chemia supramolekularna dotyczy również badań syntetycznych układów supramolekularnych będących wynikiem działalności człowieka i nie występujących w środowisku naturalnym.

Szeroką gałęzią chemii supramolekularnej jest fizykochemia receptorów. Receptorem nazywamy cząsteczkę, która jest zdolna do selektywnego wiązania cząsteczek chemicznych o określonej budowie i właściwościach fizykochemicznych nazywanych substratem. W literaturze specjalistycznej spotyka się również określenie receptora jako gospodarz (*host*), natomiast substrat jest powszechnie określany jako gość (*guest*). W wyniku procesu kompleksowania otrzymuje się „supercząsteczkę" złożoną z pary: receptor-substrat w przypadku receptorów z pojedynczym miejscem wiążącym (receptory monotopowe) lub z receptora i kilku takich samych lub różnych cząsteczek substratu w przypadku receptorów posiadających kilka miejsc wiążących (receptory politopowe). Jeżeli obserwuje się tylko wiązanie gospodarz-gość to jest to rozpoznawanie molekularne. Natomiast jeżeli oprócz procesu kompleksowania następuje dodatkowo przemieszczanie agregatu cząsteczkowego to wtedy receptor spełnia również funkcję transportową. Jeśli cząsteczka lub cząsteczki gościa, które są związane z gospodarzem ulegają reakcji chemicznej wtedy receptor spełnia funkcję katalityczną.

Problematyka receptorów w chemii supramolekularnej jest dużo bardziej skomplikowana niż krótka charakterystyka przedstawiona powyżej. Receptory pochodzenia naturalnego wykazują bardzo duży stopień złożoności. Na obecnym poziomie rozwoju chemii nie jest więc możliwe w pełni odtworzenie takich układów w warunkach laboratoryjnych. Człowiek jednak podejmuje próby tworzenia znacznie prostszych w budowie, syntetycznych receptorów

mających realizować ściśle określone zadania. Znana już jest obecnie spora grupa sztucznych receptorów molekularnych od eterów koronowych zaczynając poprzez kaliksareny, cyklodekstryny a na politopowych receptorach polimakrocyklicznych kończąc. Aby jednak projektować oraz syntezować receptory, które będą poprawnie realizować zamierzone cele potrzebna jest głęboka baza wiedzy na temat oddziaływań odpowiedzialnych za rozpoznawanie molekularne oraz czynników na nie wpływających.

Tematem pracy jest zbadanie połączeń inkluzyjnych kaliksrezorcynarenów. Do badań wybrano C-metylową [TMR] oraz C-etylową [TER] pochodne kaliks[4]rezorcynarenów otrzymanych w jednoetapowej reakcji kondensacji. Drugą cechą receptorów użytych w badaniach jest brak podstawników w górnym pierścieniu makrocyklicznym. Celem badań jest doświadczalna analiza strukturalna receptorów rezorcynarenowych oraz tworzonych przez nie kompleksów z aminami alifatycznymi i cyklicznymi. W literaturze naukowej można znaleźć stosunkowo niewiele informacji dotyczącej struktury kompleksów kaliksarenów z tego typu związkami (szczególnie amin monocyklicznych oraz policyklicznych posiadających w swojej budowie skumulowane pierścienie aromatyczne). Aminy są biologicznie aktywne, a niektóre z nich są zaliczane do trucizn i środków szkodliwych (rozporządzenie MZiOS z dnia 28 grudnia 1963 r. w sprawie wykazu trucizn i środków szkodliwych, Dz.U. z 1964 r. Nr 2, poz. 9 z późniejszymi zmianami). Zbadanie procesów ich kompleksowania może być interesującą podstawą do projektowania procesów wiązania, transportu i reakcji katalitycznych tego typu substancji.

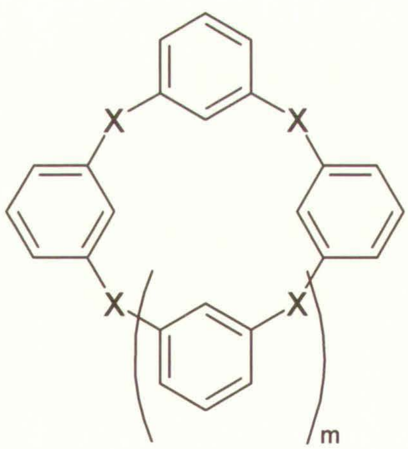
Pierwszym rozpatrywanym w badaniach zagadnieniem jest postać konformacyjna receptora rezorcynarenowego zarówno w przypadku tworzenia kompleksu inkluzyjnego jak i w przypadku formy nieskompleksowanej. Następnym zagadnieniem jest struktura pary gość-gospodarz w przypadku kompleksu inkluzyjnego oraz analiza oddziaływań ją determinujących. Kolejną kwestią jest agregacja oraz organizacja molekuł w sieci krystalicznej. Rozpatrywane w tej pracy kompleksy inkluzyjne receptora z rozpuszczalnikami mają znaczenie ze względu na wpływ środowiska na proces rozpoznawania „właściwego” gościa.

2 Część literaturowa

2.1 Wprowadzenie

Kaliksareny i ich analogi cieszą się ogromna popularnością wśród chemików całego świata. Ich sukces wynika z prostoty syntezy podstawowego szkieletu kaliksarenowego (Schemat 1) oraz z powodu obecności centrów reaktywnych, które mogą zostać wykorzystane podczas funkcjonalizacji w celu otrzymania związków posiadających pożądane właściwości fizyko-chemiczne. Tak duża „modyfikowalność" kaliksarenów sprawia, że znalazły one zastosowanie w wielu dziedzinach chemii. W konsekwencji literatura dotycząca tej ogromnie licznej klasy związków jest niezwykle obszerna i dotyczy wielu zagadnień: od problemów związanych z ich syntezą[1] i funkcjonalizacją[2] rozpoczynając, poprzez kompleksy, rozdział[3] i transport[4], na organizacji w agregaty o rozmiarze rzędu nanometrów kończąc[5].

Opracowanie to ma na celu zwięzłe przedstawienie kwestii związanych z tworzeniem kompleksów kaliksarenów z kationami organicznymi oraz cząsteczkami neutralnymi.



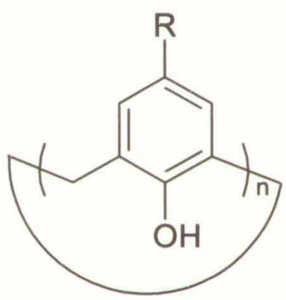
gdzie:
x = C, S, Si

m = 1, 2, 3, ...

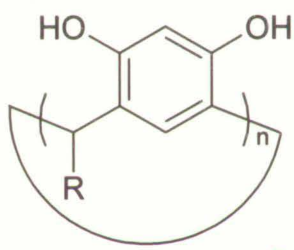
Schemat 1. Struktura podstawowego szkieletu kaliksarenowego stosowanego w projektowaniu i syntezie receptorów.

2.2 Synteza i konformacja kaliksarenów

Kaliksareny i ich analogi otrzymuje się w wyniku jednoetapowej katalitycznej reakcji kondensacji pochodnych benzenu z aldehydami. Kluczowe znaczenie ma fakt, że makrocykliczny produkt reakcji powstaje z wysoką wydajnością. Stosując odpowiednie pochodne benzenu i/lub aldehydów otrzymuje się pochodne kaliksarenów już na etapie tworzenia pierścienia makrocyklicznego. Zastosowanie pewnych reagentów determinuje charakterystyczną budowę, która określa przynależność do danej grupy analogów kaliksarenów. Mianowicie: w wyniku zastosowania p-tert-butylo fenolu otrzymuje się niepodstawione kaliksareny (*native calixarenes*) intensywnie badane przez Gutsche'go[6], autora nazwy pochodzącej od połączenia „calix" (grecki: kielich) oraz „aren" (1 na schemacie poniżej). Wykorzystanie pochodnych rezorcyny prowadzi do rezorcynarenów (2 na schemacie poniżej) szeroko badanych przez Högberg'a[7].



1



2

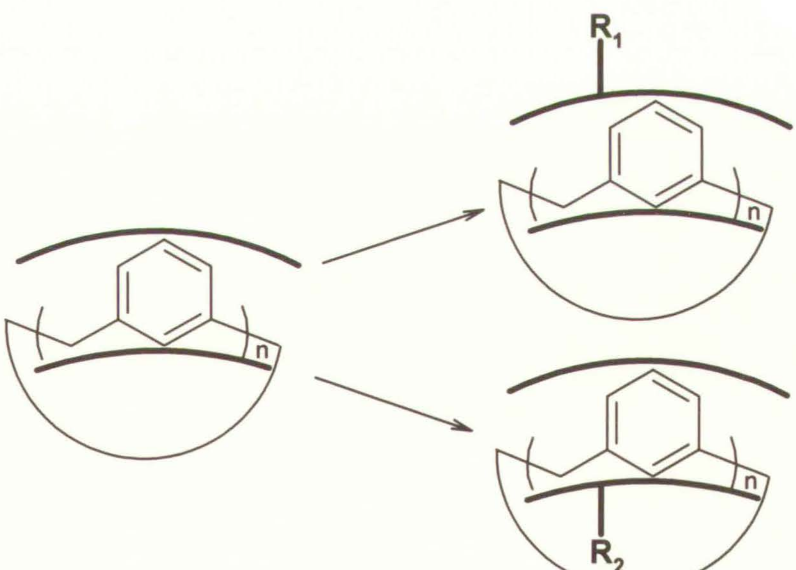
Schemat 2. Budowa cząsteczkowa klasycznych kaliksarenów (1) i kaliksrezorcynarenów (2).

W tym miejscu należy wspomnieć, że w skład rodziny kaliksarenów wchodzą również analogi posiadające heteroatomy jako atomy zwornikowe tj. tiakaliksareny[8], silakaliksareny[9] (Schemat 1). Członkami rodziny kaliksarenów są również m.in. kaliksfurany[10], kalikspirole[11] oraz kalikstiofeny[12] posiadające heteroatomowe pierścienie aromatyczne w miejsce pierścieni fenylowych typowych kaliksarenów. Związki te nie będą jednak obiektem zainteresowania niniejszej pracy.

Właściwy dobór warunków prowadzenia syntezy pozwala otrzymać kaliksaren posiadający w swojej strukturze określoną liczbę jednostek fenylowych będący głównym produktem reakcji. Najbardziej powszechne są kaliksareny posiadające cztery, sześć i osiem pierścieni fenylowych w pierścieniu makrocyklicznym[6]. Wśród struktur krystalicznych związków posiadających w swojej budowie platformę kaliksarenową o liczbie jednostek fenylowych od cztery do dziesięć zarejestrowanych w strukturalnej bazie danych Cambridge

(CSD) około 85% przypada na pochodne kaliks[4]arenów. Przez wiele lat panował pogląd, że w jednoetapowej reakcji kondensacji nie można otrzymać kaliksarenów większych niż oktamery. Niemniej jednak możliwa jest synteza kaliksarenów posiadających nawet do dwudziestu jednostek fenylowych[13]. Z tym że procedury otrzymywania tak dużych kaliksarenów są już bardziej skomplikowane.

Otrzymane bezpośrednio w wyniku jednoetapowej reakcji kondensacji kaliksareny nie posiadają zbyt wielu miejsc wiążących zdolnych do tworzenia kompleksów z różnorodnymi indywiduami chemicznymi. Z tego też powodu kaliksareny najczęściej poddaje się odpowiednim przemianom chemicznym. Funkcjonalizacja polega na wprowadzeniu, usunięciu lub przemianie już istniejących grup funkcyjnych w celu przystosowania receptora do realizacji ściśle określonych zadań[6]. Poprzez funkcjonalizacje poprawia się najczęściej selektywność i trwałość kompleksów tworzonych przez danego gospodarza z konkretnym gościem. Innym istotnym celem funkcjonalizacji jest poprawienie rozpuszczalności kaliksarenów w wodzie poprzez przyłączenie grup sulfonowych lub karboksylowych. Kierunki przemian chemicznych kaliksarenów przedstawione są na uproszczonym schemacie poniżej (Schemat 3). Oczywiście nic nie stoi na przeszkodzie aby modyfikacji dokonać na obydwu obrzeżach platformy makrocyklicznej.



1

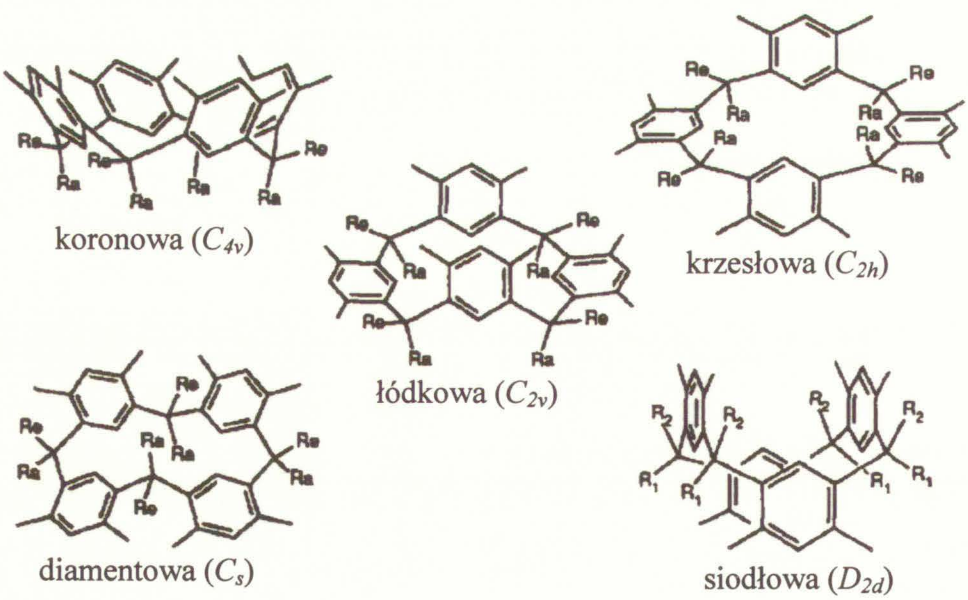
2

Schemat 3. Strategia funkcjonalizacji kaliksarenów na górnym (1) lub dolnym (2) brzegu pierścienia kaliksarenowego. Linie pogrubione reprezentują poszczególne obręcze makrocyklu.

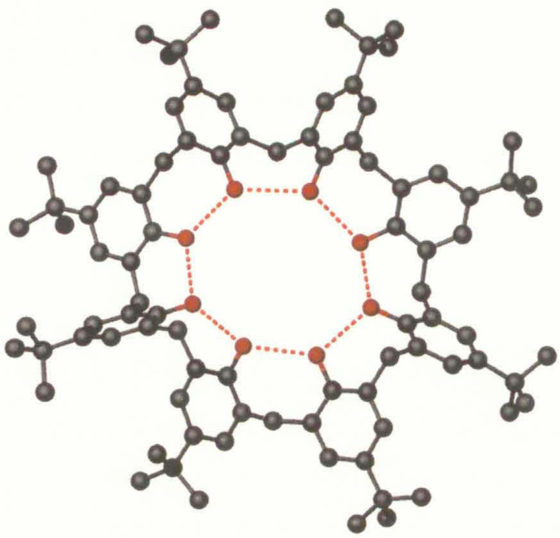
Występowanie w strukturze kaliksarenów centrów reaktywnych wraz z możliwością zastosowania różnych typów reakcji powoduje, że chyba tylko wyobraźnia chemika limituje kierunki modyfikacji. W konsekwencji zagadnienia związane z funkcjonalizacją są przedmiotem

badań dużej grupy chemików-syntetyków. Większa cześć dostępnej literatury na temat kaliksarenów dotyczy właśnie kwestii z tym związanych.

Jedną z charakterystycznych cech kaliksarenów jest ich zdolność do przyjmowania różnorodnych konformacji. Kaliks[4]areny generalnie występują w postaci czterech konformerów tj. *cone*, *partial cone*, *1,2 alternate* oraz *1,3 alternate*. Konformacje kaliks[4]rezorcynarenów wraz z potocznie stosowanymi nazwami przedstawione są na rysunku 1 [14]. Należy jednak zaznaczyć, że konformacja koronowa posiadająca symetrię osi czterokrotnej występuje rzadko. W większości przypadków obserwuje się deformację konformacji koronowej posiadającą obniżoną symetrię pierścienia makrocyklicznego. Konformacja koronowa o obniżonej symetrii nazywana jest „ściągniętą" koroną (*pinched cone, flattened cone*). Konformacje kaliks[5]arenów wykazują pewne podobieństwo do konformacji obserwowanych u kaliks[4]arenów. Natomiast kaliksareny wyższych rzędów posiadają dużo większy stopień mobilności konformacyjnej a ich konformacje są rezultatem złożonych oddziaływań wewnątrz cząsteczkowych. Analiza danych krystalograficznych wskazuje że dla kaliks[4]arenów najbardziej preferowaną konformacją jest konformacja koronowa. Wraz ze wzrostem liczby jednostek fenylowych w pierścieniu makrocyklicznym preferowana konformacja koronowa ulega spłaszczaniu i w przypadku kaliksarenów wyższych rzędów ($n > 6$) może przyjmować postać plisowanej (*pleated loop*) lub falistej pętli (*undulated loop*)[15]. Konformacja falistej pętli niepodstawionego (*native*) kaliks[8]arenu została przedstawiona na rysunku 2 [16].

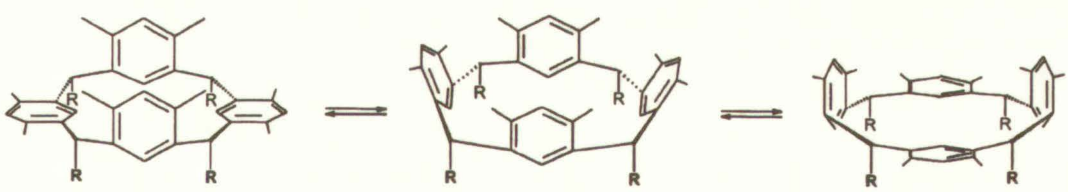


Rysunek 1. Konformacje kaliks[4]arenów oraz ich symetria.



Rysunek 2. Konformacja falistej pętli t-butylo kaliks[8]arenu.

Występowanie poszczególnych konformacji zostało potwierdzone metodami spektroskopowymi. Zastosowanie rezonansu jądrowego umożliwia także wyznaczenie energii inwersji pomiędzy poszczególnymi konformacjami. Zastosowanie dynamicznej spektroskopii NMR pozwoliło na stwierdzenie zjawiska pseudorotacji polegającej na bezustannej mianie pomiędzy dwoma konformacjami łódkowymi przez stan pośredni, którym jest konformacja koronowa o symetrii osi czterokrotnej[6]. Proces pseudorotacji przedstawiony jest schematycznie na rysunku poniżej.



Rysunek 3. Zjawisko pseudorotacji w kaliks[4]arenach.

Kwestie związane z konformacjami kaliksarenów były również badane przy zastosowaniu metod obliczeniowych. Wyniki obliczeń Thondorf'a korzystającego z metody MM3 jak i Mäkinen'a stosującego obliczenia *ab initio* potwierdzają występowanie i stabilność poszczególnych konformerów rezorcynarenowych oraz podają szereg ich trwałości[17,18]. Metody

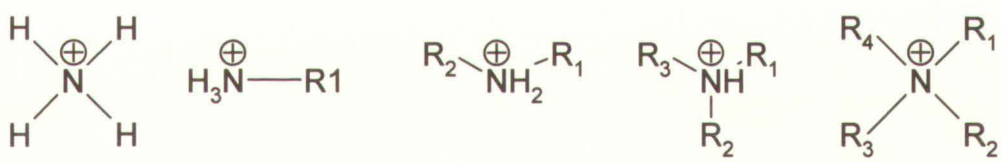
numeryczne umożliwiają również modelowanie układów wewnątrz cząsteczkowych wiązań wodorowych (*hydrogen bonding pattern*) oraz określenie wpływu na energię wewnętrzną poszczególnych konformacji. Obliczenia numeryczne potwierdzają także prawdopodobieństwo pseudorotacji.

Opisane powyżej zagadnienia konformacji i mobilności konformacyjnej mają olbrzymie znaczenie podczas rozpoznawania molekularnego przez kaliksareny. Po pierwsze, kaliksareny zmieniają dynamicznie swój kształt przestrzenny. W konsekwencji receptor może ulegać preorganizacji tzn. przyjmować konformację zdolną do utworzenia kompleksu z określoną cząsteczką gościa. Bądź podczas procesu tworzenia kompleksu, w cząsteczce kaliksarenu ulega zmianie wzajemne położenie podstawników umożliwiając oddziaływanie miejsca wiążącego receptora z cząsteczką gościa (*induced fit*). W przypadku kaliksarenów wyższych rzędów receptor może się wręcz owinąć wokół cząsteczek gościa[19]. Po drugie, poszczególne konformacje różnią się miedzy sobą właściwościami fizykochemicznymi. Oznacza to, że poszczególne konformacje tego samego receptora tworzą kompleksy o różnej trwałości. W pewnych przypadkach obserwuje się nawet zmianę selektywności receptora względem różnych indywiduów chemicznych[20]. Poszczególne konformacje gospodarza mogą być blokowane przez odpowiedni dobór warunków lub poprzez właściwą funkcjonalizację. Kaliksareny posiadające wymaganą konformację mogą być otrzymane już na etapie reakcji kondensacji lecz tylko w przypadku obecności dużych sterycznie podstawników blokujących przejście w inne konformacje[6].

2.3 Kompleksy z kationami organicznymi

Reakcja kondensacji pierścienia kaliksarenowego przebiega w obecności zasady nieorganicznej, gdzie natura kationu ma wpływ na rozmiar pierścienia makrocyklicznego. Z tego też powodu kaliksareny z natury są doskonałymi kandydatami do kompleksowania kationów zarówno nieorganicznych jak i organicznych. Ze względu na obecność w budowie kaliksarenów luki makrocyklicznej posiadającej elektrony π o charakterze zasadowym znalazły one szerokie zastosowanie w badaniach oddziaływań kation···π. W badaniach nad tego typu oddziaływaniami niesłychaną rolę odgrywa analiza struktur krystalicznych. Jednak liczba struktur kompleksów kaliksarenów z kationami organicznymi jest stosunkowo mała.

Tworzenie kompleksów kaliksarenów ze związkami organicznymi zawierających azot w większości przypadków poprzedzone jest przeniesieniem protonu z jednej z grup hydroksylowych kaliksarenu na atom azotu. Następnie tak utworzony kation bierze udział w procesie tworzenia kompleksu z receptorem kaliksarenowym posiadającym ładunek ujemny. W pierwszej kolejności zostaną przedstawione przykładowe kompleksy kaliksarenów z cząsteczkami organicznymi posiadającymi w swojej budowie kation amoniowy o różnej rzędowości, których struktura jest przedstawiona na schemacie poniżej.



K-1 K-2 K-3 K-4 K-5

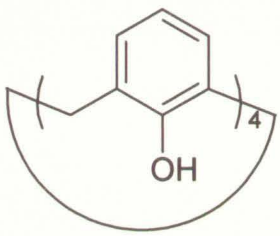
Schemat 4. Struktury kationu amonowego i niecyklicznych kationów organicznych.

– kation amoniowy (**K-1**).

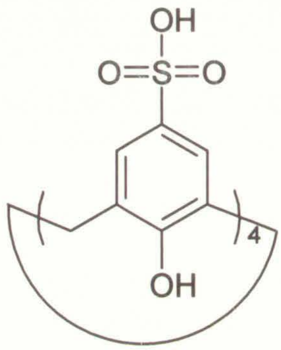
Najmniejszym kationem posiadającym w swojej budowie azot jest kation amoniowy. Bierze on udział w tworzeniu kompleksu inkluzyjnego z kaliksarenem **I-1** przedstawionym na schemacie 5 [21]. Kation amoniowy jest utworzony poprzez przeniesienie protonu z grupy hydroksylowej kaliksarenu. Znajdujący się wewnątrz luki makrocyklicznej kation bierze udział w tworzeniu wiązania wodorowego z cząsteczką amoniaku znajdującą się w obrębie górnego pierścienia kaliksarenu oraz zdeprotonowaną grupą hydroksylową sąsiedniego kaliksarenu. Kation amoniowy nie bierze udziału w tworzeniu oddziaływań typu kation···π ani N−H···π z receptorem lecz jedynie słabe oddziaływania van der Waals'a.

– pierwszorzędowy kation amoniowy (**K-2**).

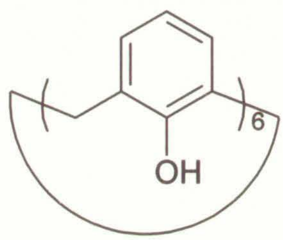
Leverd wyznaczył trzy struktury krystaliczne kompleksów rozpuszczalnego w wodzie p-sulfonato kaliksarenu **I-2** z etylenodiaminą o różnej stechiometrii oraz ładunku formalnym cząsteczek gościa i gospodarza[22]. W przypadku pierwszej struktury nie obserwuje się deprotonacji grup hydroksylowych receptora. W luce makrocyklicznej gospodarza znajdują się trzy cząsteczki wody, natomiast kation etylenodiamoniowy znajdujący się bezpośrednim sąsiedztwie grup sulfonowych kaliksarenu biorąc udział w tworzeniu systemu wiązań wodorowych.



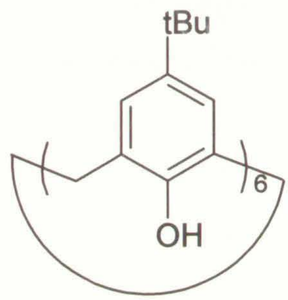
I-1



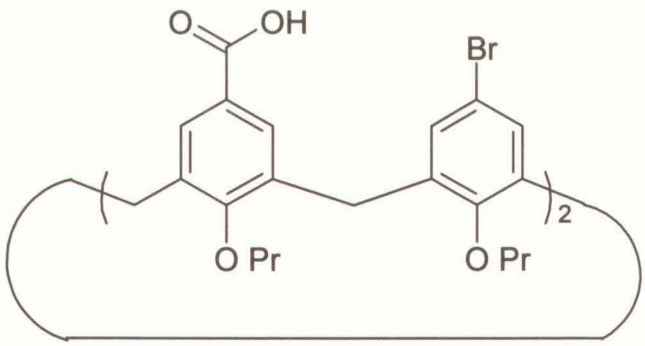
I-2



I-3



I-4



I-5

Schemat 5. Struktury receptorów kaliksarenowych stosowanych podczas kompleksowania kationów organicznych.

Podczas zwiększania ilości elylenodiaminy w mieszaninie reakcyjnej powyżej dwóch równoważników obserwuje się deprotonację jednej z grup hydroksylowych receptora oraz występowanie aminy o różnym stopniu sprotonowania. W drugiej strukturze krystalicznej, w której amina jest w formie dikationu obserwuje się dwie cząsteczki kompleksu w jednostce asymetrycznej różniące się nieznacznie położeniem cząsteczki gościa wewnątrz luki receptora oraz strukturą wiązań wodorowych tworzonymi z grupami sulfonowymi kaliksarenu i cząsteczkami wody. W przypadku trzeciej struktury amina występuje zarówno w postaci mono

jak i dwukationu. W jednostce asymetrycznej obserwuje się aż cztery cząsteczki kaliksarenu. Wszystkie cząsteczki receptora tworzą selektywnie kompleks inkluzyjny z formą monoanionową, w których fragment posiadający ładunek dodatni skierowany jest na zewnątrz luki makrocyklicznej biorąc udział w tworzeniu silnego wiązania wodorowego z cząsteczkami wody lub atomami tlenu grup sulfonowych receptora. Znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej grupa NH_2 tworzy oddziaływanie N−H···π z pierścieniem fenylowym receptora.

– drugorzędowy kation amoniowy (**K-3**).

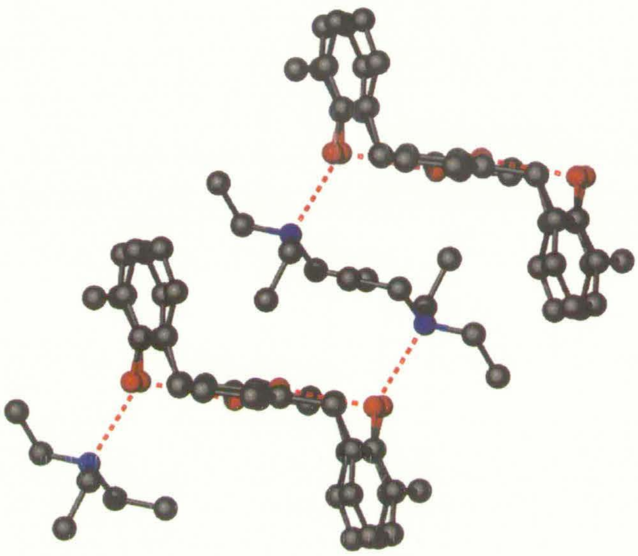
Krebs wykorzystał dikarboksylowe pochodne kalisarenów **I-5** w badaniach nad oddziaływaniami m.in. z aminami drugorzędowymi tj. dietyloaminą oraz efedryną[23]. Podczas procesu krystalizacji kaliksaren posiadający grupy karboksylowe ulega dysocjacji tworząc dwuujemny anion, natomiast amina ulega sprotonowaniu tworząc kation amoniowy. Proces kompleksowania w przypadku dikarboksylowej pochodnej kaliksarenu polega na utworzeniu pary jonowej pomiędzy kationem amoniowym znajdującym się w bezpośrednim sąsiedztwie grup karboksylowych a anionowym receptorem kaliksarenowym posiadającym konformację ściągniętej korony. W strukturze tych kompleksów nie obserwuje się inkluzji gościa do luki makrocyklicznej kaliksarenu.

– trzeciorzędowy kation amoniowy (**K-4**).

Thuéry badał struktury kompleksów kaliksarenu **I-1** z trzeciorzędowymi aminami[24]. Występujący w formie jonowej kaliksaren posiadający konformację koronową zawiera w luce makrocyklicznej grupy alkilowe kationu organicznego. Grupy alkilowe biorą udział w tworzeniu krótkich kontaktów wskazujących na występowania oddziaływań typu kation···π oraz C−H···π. Proton przy atomie azotu aminy bierze udział w tworzeniu wiązania wodorowego z fenolanowym atomem tlenu sąsiedniego kaliksarenu. Opisany powyżej motyw strukturalny występuje w strukturze kompleksów zarówno w przypadku obecności cząsteczki acetonitrylu w sieci krystalicznej jak i jej braku.

W przypadku kompleksowania trietyloaminy przez kaliks[6]aren **I-3** obserwuje się deprotonację dwóch grup hydroksylowych receptora[25]. W przypadku tej struktury powstaje kompleks egzo-kaliks (*exo-kaliks complex*) o stechiometrii 2:1, w którym dwie cząsteczki aminy położone po przeciwnych stronach pierścienia makrocyklicznego biorą udział w tworzeniu dwóch rozdzielnych systemów wiązań wodorowych. Rozdzielność układów wiązań

wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi kaliksarenu determinuje konformację receptora posiadającą dwie wnęki składające się z dwóch pierścieni fenylowych receptora (konformacja *„hinged 3-up, 3 down”*, przegubowa). W utworzonych w ten sposób wnękach znajdują się cząsteczki aminy kompleksów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie rozpatrywanego receptora. Struktura kompleksu przedstawiona jest na rysunku 4.

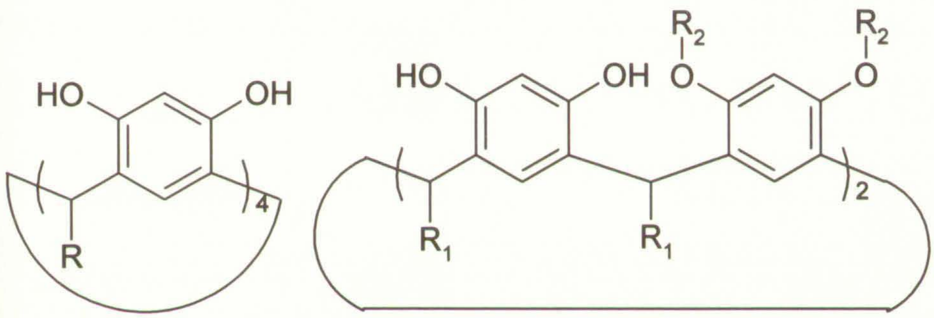


Rysunek 4. Struktura kompleksu kaliks[6]arenu I-3 z trietyloaminą.

Shivanyuk przeprowadził procesy kompleksowania chlorowodorków trietyloaminy z C-metylo rezorcynarem (**II-1**, R = Me) oraz szeregiem innych pochodnych (**II-2**; R_1 = Me, Et, Ph, CH_2CH_2Ph; R_2 = tosyl, p-naftylsulfonyl, tiofenocarbonyl) przedstawionych na schemacie 6 [26]. W ciele stałym tetrapochodne rezorcynarenów posiadające w górnym pierścieniu duże podstawniki przyjmują konformację łódkową, wobec czego receptory te nie posiadają luki makrocyklicznej typu kaliks. Cząsteczki receptora wraz z anionami chlorkowymi i cząsteczkami rozpuszczalnika poprzez system wiązań wodorowych tworzą obszerne komory (*chambers*) posiadające ładunek dodatni. Wewnątrz tych komór znajdują się kationy amoniowe tworzące silne oddziaływanie elektrostatyczne z anionami chlorkowymi. Grupy alkilowe kationu amoniowego są umiejscowione nad horyzontalnie ustawionymi pierścieniami fenylowymi receptora posiadającymi podstawniki objętościowe. W strukturze kompleksów nie obserwuje się występowania oddziaływań C–H···π pomiędzy cząsteczką aminy a receptorem. Obserwuje się natomiast w niektórych strukturach oddziaływania C–H···O grup alkilowych kationu

amoniowego z atomem tlenu rezorcynarenu. Analogiczną strukturę posiada kompleks C-metylo rezorcynarenu z chlorkiem trietyloamoniowym.

Zastosowanie C-etylowej pochodnej rezorcynarenu (**II-1**, R = Et)[27] podczas kompleksowania bromku trietylenoamoniowego prowadzi do utworzenia w ciele stałym kompleksu o stechiometrii 2:1, w którym kation organiczny znajduje się wewnątrz kapsuły (*cage complex*) utworzonej przez dwie cząsteczki receptora i wody połączonych ze sobą wiązaniami wodorowymi. Cechą charakterystyczną jest usytuowanie anionu bromkowego w bliskiej odległości od grup alkilowych jednej z cząsteczek rezorcynarenu. Wewnątrz kapsuły znajduje się związany wiązaniem wodorowym heterokompleks $Et_3N^+{-}H{\cdots}OH_2$. Kation amoniowy bierze udział w tworzeniu szeregu oddziaływań $C{-}H{\cdots}\pi$ z cząsteczką rezorcynarenu natomiast umiejscowiona głęboko luki drugiej cząsteczki rezorcynarenu cząsteczka wody tworzy oddziaływania $O{-}H{\cdots}\pi$.



II-1 **II-2**

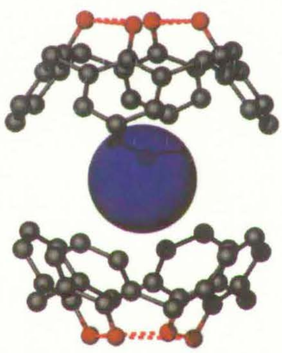
Schemat 6. Struktury receptorów kaliksrezorcynarenowych stosowanych podczas kompleksowania kationów organicznych.

– czwartorzędowy kation amoniowy (**K-5**).

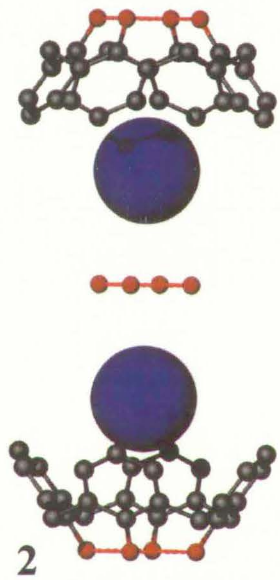
Kompleksy inkluzyjne o stechiometrii 1:2 posiadające strukturę kapsularną obserwuje się również w przypadku kompleksowania halogenków tetrametylo lub dimetylodietylo amoniowych z różnymi C-alkilowymi pochodnymi rezorcynarenami (**II-1**, R = Me, Et, n-propyl)[28]. W tym przypadku jednak, poza jednym wyjątkiem, anion wraz cząsteczkami rozpuszczalnika poprzez wiązania wodorowe bierze udział w tworzeniu kapsuły. Rozmiar kapsuły pozwala pomieścić tylko czwartorzędowy kation amoniowy. Z kolei Mäkinen poprzez odpowiedni dobór warunków prowadzenia procesu krystalizacji otrzymał kompleks inkluzyjny z kationem tetrametyloanionowym o stechiometrii 1:1, który nie posiada budowy kapsułowej[29]. Jedna z grup metylowych kationu amoniowego jest umieszczona wewnątrz luki makrocyklicznej receptora i bierze udział w tworzeniu oddziaływań $C{-}H{\cdots}\pi$ z chmurą elektronową jednego z

pierścieni fenylowych. Anion bromkowy znajdujący się w bezpośrednim sąsiedztwie kationu bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych z cząsteczką wody obecną w sieci krystalicznej oraz słabych oddziaływań C–H···Br z grupami alkilowymi rezorcynarenu.

Analizując kompleksy kaliksarenów z czwartorzędowymi aminami o strukturze kapsuł należy wspomnieć o dwóch szczególnie istotnych strukturach krystalicznych. Murayama otrzymał kompleks inkluzyjny C-etylorezorcynarenu (**II-1**, R = Et) z kationem tetraetyloamoniowym o stechiometrii 2:1 posiadający formę kapsuły o budowie analogicznej do przedstawionej powyżej lecz w krysztale obserwuje się brak anionu chloranowego (VII)[30]. W przypadku struktury tego kompleksu obojętny ładunek układu jest zachowany dzięki deprotonacji jednej z grup hydroksylowych receptora. W konsekwencji kation organiczny znajduje się wewnątrz kapsuły posiadającej ładunek ujemny.



1



2

Rysunek 5. Struktura kompleksu kaliksarenu I-1 z tetrametyloaminą o stechiometrii 2:1 (1) oraz o stechiometrii 1:1 (2). Niebieskie kule symbolizują silnie nieuporządkowany kation amoniowy.

Harrowfield otrzymał kryształy kompleksu inkluzyjnego kaliksarenu **I-1** z kationem tetrametyloamoniowym[31]. Dokładna analiza struktury krystalicznej pokazuje obecność kompleksów o odmiennej stechiometrii. Kompleks o stechiometrii 2:1 posiada strukturę kapsuły złożoną z dwóch cząsteczek receptora z kationem amoniowym znajdującym się wewnątrz. Kapsuła posiada ładunek dwuujemny będący wynikiem deprotonacji po jednej z grup hydroksylowych składowych cząsteczek kaliksarenów. Nadmiarowy ładunek ujemny kapsuły jest równoważony przez kation amoniowy będący składnikiem kompleksu o stechiometrii 1:1 z obojętną cząsteczką receptora. Kompleks o stechiometrii 1:1 posiada strukturę typową dla

kompleksu typu endo-kaliks. Graficzna prezentacja struktur poszczególnych kompleksów przedstawiona jest na rysunku 5.

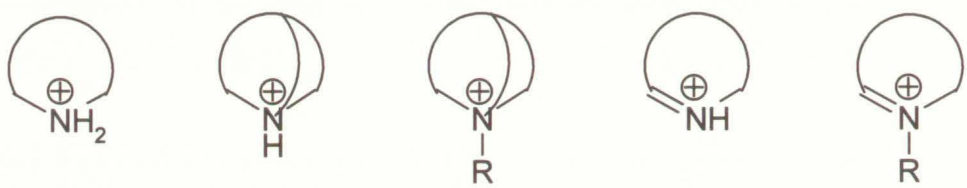
W przypadku rozpuszczalnego w wodzie kwasu p-kaliks[4]areno sulfonowego **I-2** dodatek wodorotlenku tetrametyloaminiowego powoduje utworzenie kompleksu inkluzyjnego z kationem organicznym[32]. W przypadku tej struktury pięcioujemny ładunek cząsteczki receptora pochodzi od czterech grup sulfonowych oraz deprotonacji jednej z grup hydroksylowych obecnych w dolnym pierścieniu kaliksarenu. Upakowanie cząsteczek kaliksarenów w krysztale posiada budowę dwuwarstwową tzn. hydrofobowe warstwy zbudowane z cząsteczek kaliksarenu są położone naprzemiennie z hydrofilowymi warstwami składającymi się z kationów tetrametyloamoniowych oraz cząsteczek wody. Cztery cząsteczki kationów organicznych zajmują położenie w bezpośrednim sąsiedztwie grup sulfonowych oraz grup hydroksylowych sąsiedniego receptora, natomiast grupa metylowa piątego kationu umiejscowiona jest wewnątrz luki makrocyklicznej kaliksarenu. Odległość atomu węgla tejże grupy od centroidów pierścieni fenylowych kaliksarenu jest zbyt duża jak na oddziaływania C−H···π co sugeruje, że pozycja kationu jest stabilizowana przez silne oddziaływania elektrostatyczne z bogatymi w elektrony grupami sulfonowymi receptora.

Zastosowanie soli sodowej kaliksarenu **I-2** podczas procesu krystalizacji z chlorkiem trimetyloaniliny w obecności kwasu solnego również prowadzi do powstawania kompleksu inkluzyjnego[33]. W krysztale, receptor posiadający konformację koronową mieści w swojej luce makrocyklicznej skośnie położony pierścień fenylowy trimetyloaniliny. Trzy atomy wodoru pierścienia fenylowego gościa biorą udział w tworzeniu oddziaływań z elektronami π cząsteczki receptora. Skierowany na zewnątrz luki fragment kationowy cząsteczki gościa bierze udział w elektrostatycznym oddziaływaniu z kieszenią (*pocket*) utworzoną przez dwie grupy sulfonowe receptora. W strukturze kompleksu nie obserwuje się deprotonacji grup hydroksylowych receptora.

Kaliksareny wyższych rzędów również tworzą kompleksy z czwartorzędowymi kationami amoniowymi. Kaliks[6]aren **I-4** tworzy kompleks o stechiometrii 2:1 z kationem tetrametyloamoniowym[34]. Struktura kompleksu jest analogiczna jak w przypadku kompleksu kaliksarenu **I-3** z kationem trietyloaminiowym przedstawionym na stronie 22. Struktura kationu tetrametyloaminiowego nie pozwala na utworzenie wiązania wodorowego z cząsteczką receptora posiadającą ładunek dwuujemny będący wynikiem deprotonacji grup hydroksylowych. Czwartorzędowy kation amoniowy bierze udział w tworzeniu oddziaływań C−H···π z pierścieniami fenylowymi kaliksarenu tworzącymi ściany zagłębienia, w którym

znajduje się kation. Drugi obecny w strukturze nieuporządkowany kation znajduje się wprawdzie w zagłębieniu kaliksarenu, lecz nie tworzy oddziaływań C–H···π z receptorem.

Przedstawione powyżej struktury krystaliczne dotyczyły kompleksów receptorów z rodziny kaliksarenów z acyklicznymi kationami amoniowymi. Na schemacie poniżej przedstawione są struktury cyklicznych jonów organicznych o różnych rzędowościach, w których atom azotu jest elementem składowym pierścienia nienasyconego (monocyklicznego lub policyklicznego) jak i aromatycznego (kation iminiowy). W grupie tej będą również brane pod uwagę polikationy tzn. kationy posiadające w swojej budowie kilka fragmentów strukturalnych przedstawionych na schemacie poniżej.



K-6 **K-7** **K-8** **K-9** **K-10**

Schemat 7. Struktura cyklicznych kationów organicznych.

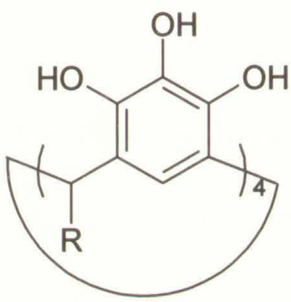
– cykliczny kation amoniowy drugiego rzędu (**K-6**).

Kaliksaren **I-1** tworzy kompleks inkluzyjny z kationem piperydyniowym[35]. Podczas procesu kompleksowania następuje przeniesienie protonu z grupy hydroksylowej receptora na atom azotu aminy cyklicznej. W jednostce asymetrycznej obserwuje się dwie cząsteczki kompleksu inkluzyjnego o różnym położeniu gościa wewnątrz luki makrocyklicznej kaliksarenu. Autorzy artykułu wskazują na brak oddziaływań atomów wodoru kationów piperydyniowych z elektronami π pierścieni fenylowych cząsteczek kaliksarenów. Wykonana przeze mnie analiza struktury kompleksu inkluzyjnego wykazała jednak obecność tychże oddziaływań. Atomy wodoru znajdujące się przy atomie azotu aminy biorą udział w tworzeniu systemu wiązań wodorowych z cząsteczkami receptora znajdującymi się w pobliżu oraz cząsteczkami wody znajdującymi się w sieci krystalicznej.

Atwood zastosował sól sodową kaliksarenu **I-4** w badaniach strukturalnych kompleksu inkluzyjnego z kationem morfoliniowym[36]. W strukturze kompleksu obserwuje się utworzenie kationu organicznego na wskutek przeniesienia protonu z cząsteczki receptora. Atom azotu cząsteczki gościa jest skierowany na zewnątrz luki makrocyklicznej tworząc wiązania

wodorowe z receptorem oraz pobliską cząsteczką wody. W przypadku kompleksu inkluzyjnego kaliksarenu **I-4** z morfoliną nie obserwuje się obecności oddziaływań C−H···π ani N−H···π z grupami fenylowymi cząsteczki receptora.

Sól sodowa kaliksarenu **I-4** może być również stosowana podczas otrzymywania kryształów kompleksów inkluzyjnych z dużymi związkami cyklicznymi posiadającymi wielokrotny ładunek dodatni np.: z czterododatnim kationem 1,4,8,11-tetra-azoniacyklo dodekanowym[37,38] lub z dwudodatnim kationem 4,13-diazonio-18-korona-6[39]. Inkluzja fragmentów kationu ma miejsce po przeciwnych stronach przez dwie cząsteczki receptora. Zamkniecie kapsuły jest realizowane przez system wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami receptora, inkludowanego kationu oraz cząsteczkami rozpuszczalnika.



III-1

Schemat 8. Struktura receptora pyrogallolarenowego stosowanego podczas kompleksowania kationów organicznych.

– bicykliczny kation amoniowy trzeciego rzędu (**K-7**).

Shivanyuk zastosował należący do rodziny kaliksarenów C-etylo pyrogallolaren (**III-1**, R = Et) w celu otrzymania kompleksu z chlorowodorkiem chinuklidyny[40]. Kation chinuklidyniowy znajduje się wewnątrz kapsuły utworzonej przez dwie cząsteczki receptora posiadających konformację idealnie koronową, metanolu oraz wody biorących w tworzeniu układu wiązań wodorowych. Kompleks o stechiometrii 1:2 posiadający strukturę kapsuły powstaje również podczas kompleksowania chlorku 1,4-diazoniabicyklo(2.2.2) oktanu przez C-etylorezorcynaren (**II-1**, R = Et)[41]. Wszystkie grupy hydroksylowe cząsteczek receptorów biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych z cząsteczkami metanolu oraz anionami chlorkowymi będącymi elementami łączącymi obydwa rezorcynareny (łączniki). Aniony chlorkowe dodatkowo znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie grup alkilowych receptora. W przypadku obydwóch kompleksów, cząsteczka gościa jest mocno nieuporządkowana wewnątrz kapsuły, co uniemożliwia określenie położenia atomu azotu.

– bicykliczny kation amoniowy czwartego rzędu (**K-8**).

Zastosowanie C-etylowej pochodnej kaliksrezorcynarenu podczas kompleksowania bromku 1,4-dimetylo-1,4-diazoniabicyklo (2.2.2)oktanu prowadzi do kompleksu inkluzyjnego o strukturze analogicznej jak w przypadku chlorku 1,4-diazoniabicyklo(2.2.2) oktanu[41]. W strukturze kompleksu nieuporządkowany anion nie bierze jednak udziału w tworzeniu supramolekularnej kapsuły. Ta sama grupa badawcza stosując receptor rezorcynarenowy posiadający podstawniki alkilowe krótsze o jeden atom węgla (**II-1**, R = Me) otrzymała kompleksy inkluzyjne z halogenkami 1,4-dimetylo-1,4-diazoniabicyklo(2.2.2) oktanu o zupełnie odmiennej strukturze[42]. Po pierwsze, stechiometria kompleksu wynosi 1:1. Po drugie, w przypadku otrzymywania tych kompleksów kluczowe znaczenie ma anion oraz rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika. Jeżeli podczas krystalizacji zastosowano sól bromkową aminy, to otrzymano kompleks, w którym upakowane w krysztale cząsteczki tworzą heksagonalne kanały o właściwościach hydrofobowych (grupy metylowe skierowane do środka). Natomiast zastosowanie soli chlorkowej również prowadzi do otrzymania otwartych kompleksów inkluzyjnych (*open complex*) lecz ich upakowanie w krysztale charakteryzuje się wysokim stopniem skomplikowania spowodowanego udziałem grup hydroksylowych rezorcynarenu i anionów chlorkowych w tworzeniu złożonego systemu wiązań wodorowych. Receptor C-metylorezorcynarenowy tworzy również kompleksy inkluzyjne z 1,4 pochodnymi 1,4-diazoniabicyklo(2.2.2) oktanu posiadającymi duże podstawniki przy atomie azotu. W przypadku pochodnej dibenzylowej powstaje kompleks o stechiometrii 1:1, w którym jeden z pierścieni fenylowych aminy znajduje się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora biorąc udział w tworzeniu oddziaływań C–H···π z pierścieniami fenylowymi receptora. Pozostała część cząsteczki gościa znajduje się pomiędzy anionami bromkowymi, cząsteczkami rozpuszczalnika oraz cząsteczkami rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu.

– cykliczny kation iminiowy (**K-9**).

Atwood wyznaczył strukturę kompleksu soli sodowej kaliksarenu **I-2** z pirydyną[43]. Rozpuszczalny w wodzie receptor kaliksarenowy posiadający zdeprotonowaną jedną z grup hydroksylowych zawiera wewnątrz luki makrocyklicznej kation pirydyniowy. W krysztale obserwuje się dimeryczną agregację cząsteczek kompleksu opartą na wiązaniach wodorowych pomiędzy inkludowanymi kationami pirydyniowymi a atomami tlenu grup sulfonowych drugiej molekuły kaliksarenu.

Wykorzystanie przez Ripmeester'a C-metylowej pochodnej rezorcynarenu (**II-1**, R = Me) podczas krystalizacji 4,4'-bipirydyny w obecności kwasu solnego prowadzi do

utworzenia kompleksu inkluzyjnego z dikationem bipirydyniowym[44]. W strukturze kompleksu rezorcynaren posiada konformację pośrednią pomiędzy konformacją koronową a łódkową. Cząsteczka gościa jest „wsunięta” skośnie jednym z dwóch pierścieni pirydynowych do luki makrocyklicznej receptora. Wraz z kationem bipirydyniowym wewnątrz luki znajduje się cząsteczka wody tworząca z gościem wiązanie wodorowe. Kompleks o podobnej strukturze powstaje podczas krystalizacji 4,4’-bipirydyny w obecności kwasu siarkowego. Natomiast podczas kompleksowania kationu trans-1,2-bis(4-pirydiumylo) etylenowego, rezorcynaren posiada ściągniętą konformację łódkową. Posiadająca strukturę liniową cząsteczka kationu jest równoległa do horyzontalnie ułożonych pierścieni fenylowych receptora i bierze udział w tworzeniu wiązania wodorowego z grupą hydroksylową wertykalnych jednostek rezorcynowych.

Rissanen zastosował C-etylową pochodną rezorcynarenu (**II-1**, R = Et) w syntezie kompleksu inkluzyjnego z imidazolem[45]. Kation imidazoniowy utworzony w wyniku przeniesienia protonu z grupy hydroksylowej receptora jest niesymetrycznie położony wewnątrz luki kaliksarenu posiadającego konformację koronową. W strukturze kompleksu obserwuje się oddziaływanie C−H···π oraz π stackingowe z pierścieniami fenylowymi receptora.

– cykliczny kation soli iminiowych (**K-10**).

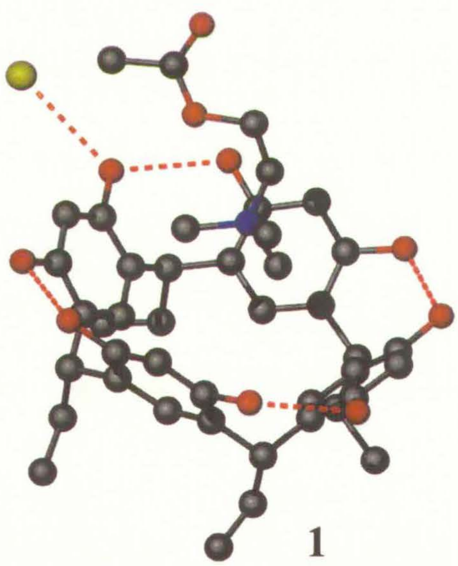
W literaturze naukowej można odnaleźć dane krystalograficzne kompleksów, w których kation typu K-10 jest kompleksowany tylko przez metaloreceptory. Ze względu na szczególne właściwości tej grupy związków nie jest ona rozpatrywana w niniejszej pracy.

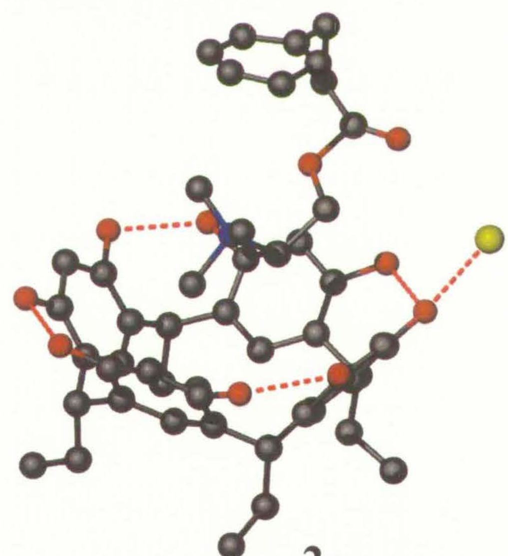
Oprócz kationów amoniowych lub iminiowych receptory kaliksarenowe są również stosowane podczas kompleksowania kationów organicznych nie posiadających w swojej strukturze obdarzonego ładunkiem atomu azotu lub nie posiadających atomów azotu. Shivanyuk wykorzystał wcześniej wspomnianą alkilową pochodną tiofenocarbonylową rezorcynarenu (**II-2,** R_1 = n-propyl, R_2 = tiofenokarbonyl) w procesie kompleksowania kationu trypoliowego[46]. W krysztale obserwuje się kompleks o stechiometrii 2:1. Kation trypoliowy jest niesymetrycznie położony wewnątrz kapsuły utworzonej przez cząsteczki rezorcynarenu, połączonych ze sobą poprzez układ wiązań wodorowych. Odległości pomiędzy atomami węgla kationu a płaszczyznami pierścieni fenylowych cząsteczek kaliksarenów wskazują na występowanie sześciu oddziaływań C−H···π. Anion tetrafuoroboranowy znajdujący się pomiędzy długimi

łańcuchami alkilowymi rezorcynarenu jest przyczyną niesymetrycznego ułożenia kationu wewnątrz kapsuły.

Z kolei kaliksaren **I-4** po uprzedniej deprotonacji jednej z grup hydroksylowych bierze udział w tworzeniu kompleksu inkluzyjnego o stechiometrii 1:1 z kationem t-butylo-bis (N-(N', N', N", N"-tetrametylo) guanidynyl)-fosfoniowym[47]. Wielkość luki makrocyklicznej pozwala tylko na przyjęcie grupy N',N',N",N"-tetrametylowej dużego kationu fosfoniowego. Pozostała część kationu zajmuje pozycję pomiędzy cząsteczkami kompleksów znajdujących się w sieci krystalicznej.

Kaliksareny wykorzystywane są również w badaniach nad strukturą kompleksów z cząsteczkami o znaczeniu biologicznym. Murayama zastosował C-etylorezorcynaren (**II-1**, R = Et) podczas badań strukturalnych kompleksów inkluzyjnych acetylocholiny oraz estru fenylopropionowego kwasu cholinowego[48,49]. W strukturze kompleksów receptor kaliksarenowy posiadający konformację koronową mieści w luce makrocyklicznej dodatnio naładowany fragment trimetyloamoniowy cząsteczki gości. Struktura kompleksów przedstawiona jest na rysunku poniżej.


1


2

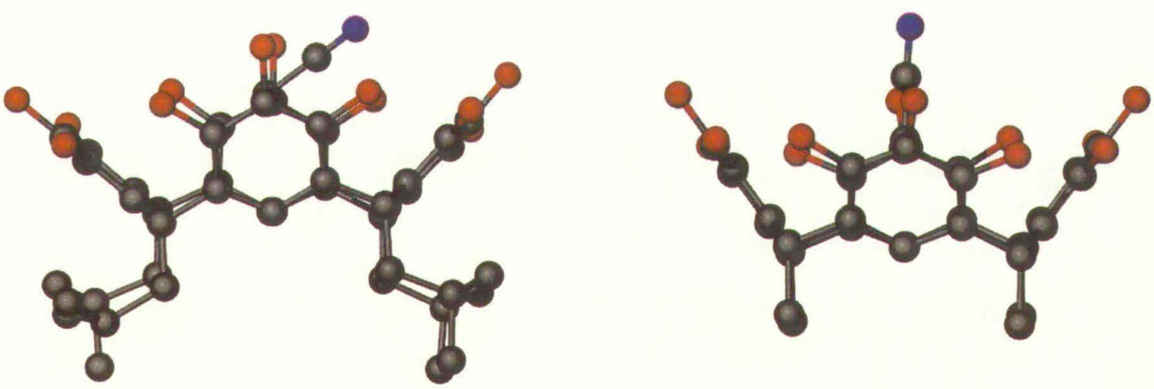
Rysunek 6. Struktury krystaliczne C–etylowej pochodnej rezorcynarenu z acetylocholiną (1) i estrem cholinowym kwasu 3-fenylopropionowego (2). Linie przerywane obrazują wiązania wodorowe.

Z kolei Atwood zastosował sól sodową kaliksarenu **I-2** w procesie kompleksowania aminokwasów[50] w kompleksach inkluzyjnych z histydyną, fenyloalaniną, tyrozyną i alaniną. Wewnątrz luki makrocyklicznej znajdują się hydrofobowe fragmenty cząsteczek aminokwasów, natomiast część jonowa skierowana jest na zewnątrz luki makrocyklicznej i znajduje się w

okolicy grup sulfonowych kaliksarenu biorąc udział w tworzeniu układu wiązań wodorowych. Analogiczną strukturę posiada kompleks inkluzyjny kaliksarenu **I-2** z lizyną zbadany przez Coleman'a[51].

2.4 *Kompleksy z cząsteczkami obojętnymi*

Kaliksareny niezwykle łatwo tworzą kompleksy molekularne w ciele stałym z cząsteczkami obojętnymi. Siła z jaką cząsteczka gościa jest wiązana w centrum aktywnym receptora jest mocno zależna od rozmiaru makrocyklu. Kaliksareny o liczbie jednostek fenylowych równej cztery, pięć a nawet sześć tworzą kompleksy molekularne z rozpuszczalnikami o niezwykłej trwałości. Nawet suszenie kaliksarenów w stanie stałym w wysokich temperaturach w warunkach próżniowych nie gwarantuje usuniecie rozpuszczalnika krystalizacyjnego. W przypadku wyższych kaliksarenów nie obserwuje się tworzenia kompleksów o tak dużej trwałości i większości przypadków następuje ich rozpad w warunkach atmosferycznych[52].

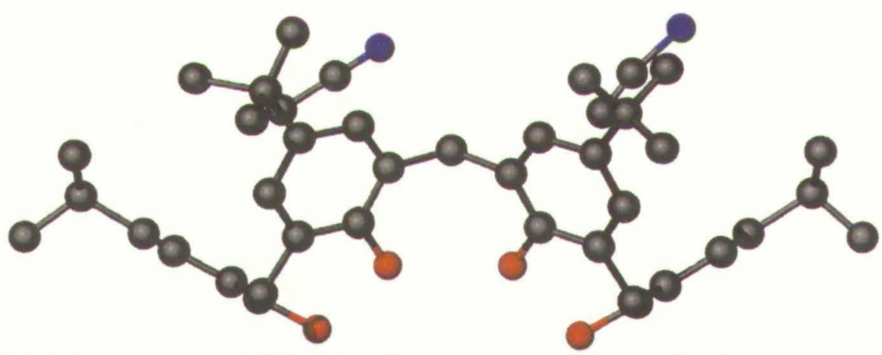


Rysunek 7. Struktury kompleksów inkluzyjnych alkilowych pochodnych pyrogallenów z acetonitrylem o różnej geometrii.

Kaliks[4]areny oraz kaliks[5]areny o konformacji koronowej tworzą z rozpuszczalnikami kompleksy głównie o stechiometrii 1:1. Analiza struktur krystalicznych pokazuje, że w luce makrocyklicznej umiejscowione są przeważnie hydrofobowe fragmenty rozpuszczalników. Struktura kompleksów może różnić się ułożeniem cząsteczek rozpuszczalnika w luce makrocyklicznej wynikającym z oddziaływań w jakich bierze udział cząsteczka gościa zarówno

z receptorem jak i innymi cząsteczkami znajdującymi się w bezpośrednim sąsiedztwie. Przykładowo, liniowa cząsteczka acetonitrylu może przyjmować położenie od prostopadłego do skośnego względem płaszczyzny makrocyklicznej[53,54]. Struktury kompleksów alkilowych pochodnych pyrogalloloarenów (**III-1**, R = Me, i-propyl) z acetonitrylem posiadające różne ułożenie cząsteczki gościa przedstawione są na rysunku 7.

Kaliksareny tetra i pentameryczne tworzą również kompleksy z małymi cząsteczkami rozpuszczalników o stechiometrii 1:2. Fakt ten dotyczy kaliksarenów posiadających długie podstawniki w dolnym pierścieniu makrocyklu. Proces kompleksowania drugiej cząsteczki rozpuszczalnika odbywa się poprzez inkluzję pomiędzy łańcuchy podstawników[55,56]. Prowadzenie procesu krystalizacji z mieszaniny rozpuszczalników może prowadzić do kompleksu, w którym w luce makrocyklicznej znajduje się cząsteczka jednego z rozpuszczalników natomiast pomiędzy grupami funkcyjnymi dolnego pierścienia znajduje się cząsteczka drugiego z rozpuszczalników. Prowadzenie procesu krystalizacji z mieszaniny rozpuszczalników może prowadzić do utworzenia kompleksu, w którym cząsteczki istotnie różniące się strukturą kompleksowane są przez komplementarne miejsca wiążące cząsteczki receptora[57].



Rysunek 8. Struktura kompleksu kaliks[6]arenu z acetonitrylem o stechiometrii 1:2[58]. Atomy o mniejszym udziale w nieporządku pominięte w celu zachowania przejrzystości rysunku.

Kaliksareny wyższych rzędów tj. n = 6,7,8... również bardzo chętnie tworzą kompleksy molekularne z rozpuszczalnikami. Występowanie wyższych kaliksarenów w postaci konformacji falistej pętli powoduje powstanie w strukturze receptora blisko położonych centrów receptorowych zdolnych do tworzenia kompleksów z cząsteczkami gościa. Z tego też powodu stechiometria kompleksów z cząsteczkami rozpuszczalników w przeważającej części wynosi 1:2. Struktura przykładowego kompleksu o strukturze opisanej powyżej przedstawiona jest na rysunku 8. Duża elastyczność konformacyjna wyższych kaliksarenów oraz kaliksarenów

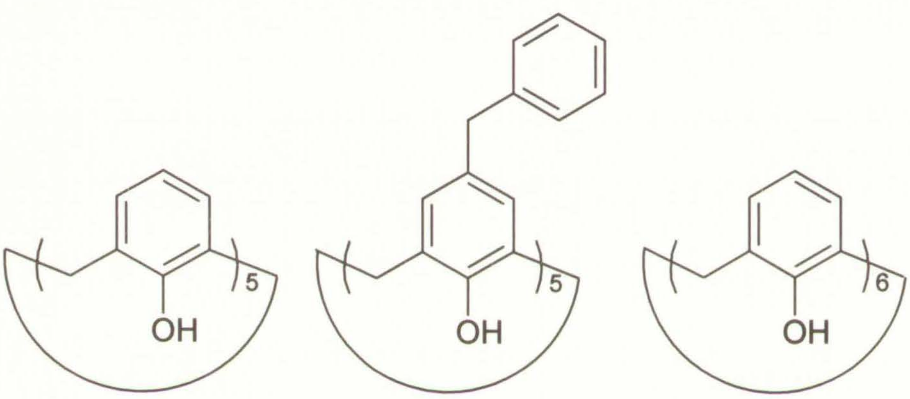
o n = 4,5 lecz posiadających konformację inną niż koronowa znacznie utrudnia przewidywanie, jakie kompleksy, o jakiej stechiometrii będą się tworzyć[59].

Badania struktury kompleksów molekularnych kaliksarenów z rozpuszczalnikami z zastosowaniem technik rentgenowskich rozpoczęły się w późnych latach siedemdziesiątych w momencie opublikowania struktury kompleksu p-tert-butylo kaliks[4]arenu z toluenem przez zespół badawczy Andreetti'ego[60]. Bardzo szybko okazało się, że badania strukturalne kaliksarenów napotykają wiele trudności. Nawet w przypadku prostych kompleksów obserwuje się nieuporządkowane fragmenty struktury zarówno jeśli chodzi o cząsteczkę receptora jak i o cząsteczki gościa. Zostały również dostarczone dowody na dynamiczny charakter tych nieporządków. W temperaturze pokojowej cząsteczka toluenu we wspomnianym powyżej kompleksie z p-tert-butylo kaliks[4]arenem wykonuje szybką reorientację pomiędzy pozycjami równoważnymi. Obniżenie temperatury powoduje spowolnienie zmiany orientacji a w temperaturze 129K cząsteczka toluenu staje się statyczna. Scharakteryzowane zostały również podobne, dynamiczne struktury p-tert-butylowej pochodnej kaliks[4]arenu miedzy innymi z benzenem, pirydyną, pentanem, heksanem, dodekanem, pierwszorzędowymi alkoholami alifatycznymi, mono i dichloro pochodnymi alkanów[61].

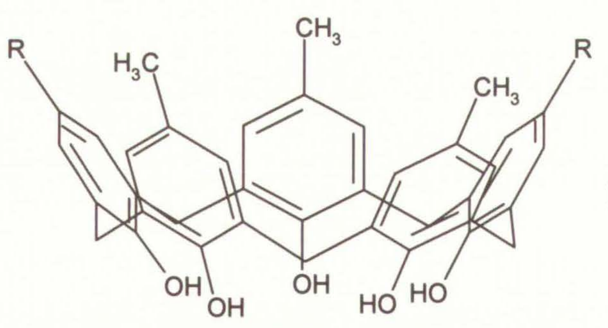
Arduini zastosował alternatywne podejście do zagadnienia oddziaływań gość-gospodarz[62]. W krystalograficznej bazie danych CSD zostały wyselekcjonowane dwie grupy kompleksów inkluzyjnych kaliksarenów posiadających konformację koronową z cząsteczkami obojętnymi posiadającymi grupę CH_3 i CH_2 o właściwościach kwasowych. W pierwszej grupie cząsteczkami gościa są rozpuszczalniki o strukturze CH_3X, tj. acetonitryl oraz nitrometan. Do drugiej grupy należą cząsteczki gościa o strukturze CH_2XY tj. chlorek metylenu, chloroacetonitryl oraz malononitryl. Cząsteczki gościa pierwszej grupy są kompleksowane w sposób uprzywilejowany przez kaliksareny posiadające symetrię C_{4v} (idealna korona). Oddziaływania pomiędzy gościem a gospodarzem są kierunkowe lecz niezależne od zasadowości receptora ani kwasowości gościa sugerując, że „klasyczne" wiązanie wodorowe nie odgrywa tutaj znaczącej roli. Natomiast cząsteczki gości należące do drugiej grupy są kompleksowane przez kaliksareny posiadające głównie konformację o symetrii C_{2v} (konformacja łódkowa) i oddziałują w szczególności z dwoma przeciwległymi pierścieniami aromatycznymi receptora. W tym przypadku oddziaływania również są kierunkowe lecz wykazują zależność pomiędzy kwasowością gościa a geometrią oddziaływania $C{-}H\cdots\pi$. Zależność ta wskazuje na większy udział „klasycznego" wiązania wodorowego w strukturze tych kompleksów.

Oprócz wspomnianych powyżej kompleksów inkluzyjnych p-tert butylo kaliks[4]arenu, niezwykle mała liczba struktur krystalograficznych kompleksów kaliksarenów z cząsteczkami obojętnymi nie będącymi powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami jest dostępna w literaturze naukowej.

Rissanen badał struktury kompleksów inkluzyjnych C-etylowej pochodnej rezorcynarenu (**II-1**, R = Et, schemat 6 na stronie 23) z pierścieniowymi aminami aromatycznymi[45]. Zostały otrzymane i scharakteryzowane kompleksy inkluzyjne z 1,2,4 triazolem, pirydyną, pirazyną oraz 2-pirydylometanolem. Cząsteczka gościa znajduje się wewnątrz luki makrocyklicznej rezorcynarenu posiadającego konformację koronową. Orientacja molekuł poszczególnych amin wewnątrz luki kaliksarenowej jest wynikiem utworzenia oddziaływań C–H···π oraz π stakingowych z pierścieniami fenylowymi receptora.



I-6 **I-8** **I-9**



R = H, Me

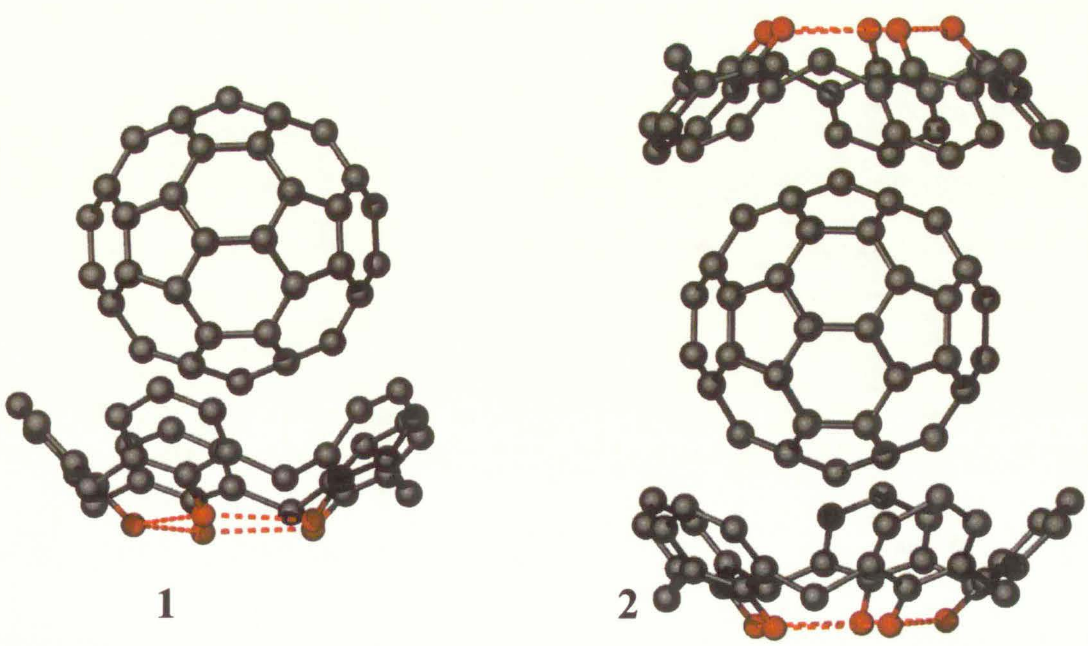
I-7

Schemat 9. Struktura receptora kaliks[5]arenowego stosowanego podczas kompleksowania fulerenów.

Kaliksareny są również zdolne do tworzenia kompleksów z dużymi cząsteczkami np.: fulerenami. W przypadku kaliks[4]arenów luka makrocykliczna jest zbyt mała aby pomieścić cząsteczkę fulerenu C_{60}. W krysztale, kulista cząsteczka fulerenu zajmuje położenie pomiędzy dimerycznymi kapsułami utworzonymi przez cząsteczki rezorcynarenu[63]. Natomiast

w przypadku kaliks[5]arenów luka makrocykliczna jest już na tyle duża że jest wstanie pomieścić cząsteczkę fulerenu C_{60} tworząc kompleksy inkluzyjne o stechiometrii 1:1[64]. Atwood wyznaczyli strukturę krystaliczną kompleksu inkluzyjnego kaliksarenu **I-6** z fulerenem C_{60}, w której obserwuje się jednocześnie kompleksy o stechiometrii 2:1 oraz 1:1 oraz inkludowane w sieci krystalicznej wolne molekuły fulerenów[65]. Struktura kompleksów o stechiometrii 2:1 oraz 1:1 przedstawiona jest na rysunku 9. Cząsteczki kompleksów upakowując się w sieci krystalicznej tworzą nieskończone kanały o przekroju w kształcie litery Z zorientowane wzdłuż krystalograficznej osi *a*, które wypełnione są nieskompleksowanymi cząsteczkami fulerenów. Zastosowanie p-benzylowej pochodnej kaliks[5]arenów **I-8** posiadających głęboką lukę makrocykliczną powoduje utworzenie kompleksu inkluzyjnego z fulerenem C_{60} o stechiometrii 2:1 [66] posiadającym strukturę kapsuły. Niezgodnie z oczekiwaniami pierścienie fenylowe grup benzylowych nie biorą udziału w tworzeniu oddziaływań $\pi \cdots \pi$ z kompleksowaną cząsteczką fulerenu i są skierowane na zewnątrz kapsuły.

Rozmiar oraz mobilność konformacyjna kaliks[6]arenów pozwala na tworzenie kompleksów inkluzyjnych z fulerenami o stechiometrii 1:2. Dwie kuliste cząsteczki gościa są umiejscowione w lukach makrocyklicznych kaliksarenu **I-9** utworzonych w wyniku przyjęcia przez receptor konformacji podwójnej korony[67]. Struktura konformacyjna kaliksarenu **I-9** pozwala również na utworzenie kompleksu z jeszcze większymi cząsteczkami jakimi są fulereny C_{70}.



Rysunek 9. Struktura kompleksu inkluzyjnego kaliksarenu I-6 z fulerenem C_{60} o stechiometrii 1:1 (1) oraz o stechiometrii 2:1 (2).

2.5 Modelowanie molekularne

Bardzo ważną rolę w chemii kompleksów supramolekularnych odgrywają metody obliczeniowe, których głównym celem jest przewidywanie struktur mogących powstawać w danych układach. Metody obliczeniowe pozwalające na „inżynierię supramolekularną" umożliwiają również przewidywanie potencjalnych funkcji takich układów. Zagadnienie jest samo w sobie bardzo złożone, przede wszystkim z powodu wysokiego stopnia złożoności samych układów supramolekularnych. Wobec czego należy się liczyć z tym, że otrzymane wyniki mogą być niejednoznaczne lub niepewne. Rozpatrywane układy składają się z wielu atomów oraz cząsteczki będące elementami składowymi układu (syntony) powiązane są słabymi tj. elastycznymi oddziaływaniami intermolekularnymi. Dlatego też w obliczeniach niezbędne jest zastosowanie dość drastycznych uproszczeń. Do wspomnianych uproszczeń należy przybliżenie energii oddziaływań międzycząsteczkowych empirycznymi polami siłowymi (*Empirical Force Field*). Przykładowo, energię potencjalną układu można obliczyć stosując przedstawioną poniżej czteroparametrową funkcję odległości międzyatomowych zakładając, że otrzymany wynik opisuje strukturę rzeczywistą, czyli pozwalając na jej teoretyczne przewidzenie[68].

$$V(r) = a\exp(-br)/r^d - c/r^6$$

gdzie parametry *a, b, c, d* są współczynnikami funkcji potencjału określonymi dla danej pary atomów.

Tabela 1. Wartości współczynników funkcji potencjałów dla przykładowych par atomowych stosowane przez Giglio do obliczeń oddziaływań van der Waalsa oraz wiązań wodorowych w strukturach krystalicznych[68].

Oddziaływanie	$a*10^{-3}$	*b*	*c*	*d*
H...H	6.6	4.080	49.2	0
H...C	44.8	2.040	125.0	6
H...N	52.1	2.040	132.0	6
H...O	42.0	2.040	132.7	6
C...C	301.2	0.000	327.2	12
C...N	340.0	0.000	340.0	12
C...O	278.7	0.000	342.3	12
N...N	387.0	0.000	354.0	12
N...O	316.2	0.000	356.0	12
O...O	259.0	0.000	358.5	12

Energia ma wymiar kcal/para atomowa w przypadku gdy odległość międzyatomowa jest wyrażona w Å.

Rezultat obliczeń otrzymanych za pomocą tak poważnie uproszczonego modelu nie są jednak optymistyczne. Niemniej same obliczenia w wielu przypadkach posiadają niezwykle użyteczną wartość dostarczając co najmniej dwóch ważnych informacji. Po pierwsze, wspomagają wyobraźnię chemika badającego układy supramolekularne poprzez ukazanie różnorodności ich struktur. Po drugie, wyniki obliczeń pozwalają na rozwiązanie stawianych kwestii w sytuacji gdy doświadczalne określenie jakiegoś fragmentu struktury jest niemożliwe, niezwykle trudne lub rezultat jest niepewny (np. struktury częściowo nieuporządkowane)

Szczegółowe dyskutowanie wyżej wspomnianych metod teoretycznych nie należy do założonego zakresu tej pracy. Informacje dotyczące metod obliczeniowych można odnaleźć w obszernej literaturze specjalistycznej dotyczącej tej dziedziny[69,70,71]. Należy jednak wspomnieć o innych zaletach modelowania molekularnego. Modelowanie molekularne pozwala na oszacowanie efektów dynamicznych badanych struktur. Pewne dane można uzyskać podczas dogłębnej analizy czynników temperaturowych jednak informacja na temat efektów dynamicznych dostępna z badań dyfrakcyjnych jest bardzo ograniczona. Natomiast dynamika molekularna pozwala wnioskować o barierach potencjałowych dotyczących rozmaitych ruchów składowych fragmentów układu. Pewne dane dotyczące barier energetycznych można również otrzymać stosując znacznie prostsze a co za tym idzie łatwiejszych do praktycznej realizacji obliczeń potencjałów oddziaływania (metoda EFF).

Modelowanie komputerowe jest bardzo pożądanym uzupełnieniem wiedzy lub wyobrażeń dotyczących kompleksów supramolekularnych. Niesamowity rozwój technik obliczeniowych niesie ze sobą niezwykle obiecujące perspektywy dla metod obliczeniowych, zwłaszcza przy współudziale metod doświadczalnych stosowanych w badaniach struktury i dynamiki układów supramolekularnych. Narzędzia modelowania molekularnego nie były stosowane podczas badań, których rezultaty prezentowane są w niniejszej pracy. Jednak zwrócenie uwagi na tą dziedzinę badań jest interesującym uzupełnieniem wiedzy prezentowanej w pracy

2.6 Podsumowanie części literaturowej

Liczba artykułów dotyczących kompleksów kaliksarenów z obojętnymi cząsteczkami oraz jonami organicznymi jest pokaźna. Zagadnienia kompleksów kaliksarenów z obojętnymi cząsteczkami organicznymi dotyczą rozpuszczalników, ale również szerokiej gamy cząsteczek

organicznych zdecydowanie nie będących rozpuszczalnikami. Natomiast analiza struktur krystalicznych kaliksarenów dostępnych w Strukturalnej Bazie Cambridge (CSD) prowadzi do pewnego rozdźwięku. Okazuje się mianowicie, że udział struktur kaliksarenów zawierających cząsteczki rozpuszczalników jest niezwykle duży. Fakt ten nie jest zaskakujący z uwagi na wspomnianą wcześniej łatwość, z jaką kaliksareny tworzą kompleksy z rozpuszczalnikami w ciele stałym. Natomiast liczba struktur kaliksarenów dotycząca kompleksów z indywiduami chemicznymi nie będącymi rozpuszczalnikami wyłączając kompleksy kaliksarenów z kationami metali oraz metaloreceptory jest niezwykle mała.

Przedstawiona powyżej grupa struktur krystalicznych z kilkoma wyjątkami dotyczy kaliksarenów posiadających takie same podstawniki przy wszystkich pierścieniach fenylowych makrocyklu. Drugą charakterystyczną cechą jest fakt, że są to głównie kaliks[4]areny. W przypadku wysokiej komplementarności cząsteczki gościa oraz odpowiedniej struktury receptora powstają kompleksy o stechiometrii 1:2 o strukturze kapsuł (*cage complex*). Gdy w procesie kompleksowania biorą udział cząsteczki o bardziej złożonej strukturze, w których komplementarność dotyczy małego fragmentu gościa powstają otwarte kompleksy inkluzyjne (*open complex*) o stechiometrii 1:1. Podczas syntezy kompleksów z zastosowaniem kaliksarenów i amin obserwuje się przeniesienie protonu z jednej lub kilku grup hydroksylowych receptora na atom azotu aminy. W konsekwencji podczas procesu kompleksowania mamy do czynienia z utworzeniem pary jonowej pomiędzy receptorem posiadającym ładunek ujemny a kationem organicznym. Przeniesienie protonu zgodnie z powyższym mechanizmem występuje również w przypadku rozpuszczalnych w wodzie p-sulfonato kaliksarenów i ich soli, w których grupy sulfonowe znajdują się w formie jonowej. Tworzenie kompleksów inkluzyjnych kaliksarenów z kationami organicznymi bez przeniesienia deprotonacji grup hydroksylowych jest możliwe w przypadku zastosowania soli amoniowych lub iminiowych głównie halogenowodorków lub amin czwartorzędowych. W przedstawionych powyżej kompleksach kaliksaren przyjmuje konformację koronową a w przypadku kaliks[6]arenów zbliżoną do podwójnej korony (dotyczy również przegubowej 3↑, 3↓). W konsekwencji w strukturze utworzona jedna lub dwie luki makrocykliczne zdolne go przyjęcia cząsteczki gościa. Ułożenie cząsteczki gościa wewnątrz luki jest determinowane wynikiem szeregu oddziaływań, od van der Waals'a zaczynając poprzez oddziaływaniach kation···π, słabe wiązania wodorowe typu C–H···Akceptor, Donor–H···π, na silnych wiązaniach wodorowych kończąc.

3 Badania własne – zastosowane procedury i wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej

3.1 Procedury

Otrzymanie w wyniku pomiaru rentgenowskiego struktury krystalicznej poprzedzone jest wykonaniem pewnych czynności i procedur mających niekiedy bardzo istotny wpływ na jakość danych wynikowych. Poniżej została przedstawiona krótka charakterystyka najważniejszych działań zmierzających do uzyskania dobrej jakości danych krystalograficznych dotyczących struktur krystalicznych kompleksów rezorcynarenów przedstawionych w tej pracy.

Celem prowadzenia procesu krystalizacji poprzedzającego rentgenowską analizę strukturalną jest, oczywiście, otrzymanie kryształu o jakości pozwalającej na przeprowadzenie pomiaru dyfrakcyjnego. W literaturze jest opisany szereg metod krystalizacji, które umożliwiają otrzymanie kryształów przeznaczonych do analizy rentgenowskiej. Kryształy związków przedstawionych w tej pracy zostały z wykorzystaniem metod przedstawionych poniżej.

1. Metoda swobodnego stygnięcia roztworów – 0.015M roztwór otrzymany w wyniku rozpuszczania rezorcynarenu w określonym rozpuszczalniku w temperaturze 65°C zostaje odstawiony w spokojne miejsce w celu swobodnego ostygnięcia do temperatury pokojowej.
2. Metoda odparowania rozpuszczalnika – równomolowa mieszanina rezorcynarenu i gościa w wybranym rozpuszczalniku zostaje umieszczona w naczyniu posiadającym mały otwór. Naczynie wraz z zawartością zostaje odstawione w spokojne miejsce w celu powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej.
3. Metoda mieszania roztworów – równe objętości 0.03M roztworów rezorcynarenu oraz gościa w identycznym rozpuszczalniku zostają połączone i energicznie wymieszane. Naczynie z mieszaniną zostaje odstawione w spokojne miejsce w temperaturze pokojowej.
4. Metoda dyfuzji par gościa – mała fiolka zawierająca 1 cm^3 0.015M roztworu rezorcynarenu zostaje umieszczona w większym naczyniu, w którym znajduje się 0.1M rozwór lotnego gościa. Zastosowany rozpuszczalnik jest identyczny zarówno dla receptora jak i gościa. Naczynie wraz z zawartością zostaje szczelnie zamknięte i odstawione w spokojne miejsce w temperaturze pokojowej.
5. Metoda dyfuzji par rozpuszczalnika – metoda ta jest modyfikacją metody opisanej powyżej. W tym przypadku 0.015M mieszanina rezorcynarenu z gościem zostaje umieszczona w małej

fiolce. Natomiast w większym naczyniu znajduje się lotny rozpuszczalnik, w którym rezorcynaren jest nierozpuszczalny. Dodatkowym warunkiem koniecznym jest dobra wzajemna mieszalność zastosowanych rozpuszczalników.

6. Metoda dyfuzji roztworów – roztwór o większej gęstości, jako pierwszy, umieszcza się delikatnie w długiej probówce. Następnie bardzo ostrożnie, aby nie zmieszać roztworów, dodaje się roztwór o mniejszej gęstości. Jeżeli układ jest odpowiednio dobrany wtedy widoczna jest wyraźna granica faz poszczególnych roztworów. Następnie probówkę szczelnie się zamyka i odstawia. W metodzie tej stosowałem 2 cm^3 0.05M roztworu gościa w wodzie oraz 1 cm^3 0.015M roztworu rezorcynarenu w acetonie.

W zaprezentowanych powyżej metodach otrzymywania kryształów czas trwania procesu krystalizacji jest różny i zależy generalnie od metody, rozpuszczalnika oraz gościa obecnego w układzie. Obserwowany czas krystalizacji zawierał się w przedziale od 10 minut do miesiąca. Akcent położony na „spokojne miejsce" w każdej metodzie ma ogromne znaczenie. Rezorcynareny podobnie jak cała grupa kaliksarenów są związkami z natury kapryśnymi jeśli chodzi o krystalizację. Staranność prowadzenia procesu krystalizacji w przypadku kaliksarenów ma kluczowe znaczenie. Kolejnym bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na jakość kryształów jest czystość związków zastosowanych podczas krystalizacji. Wobec tego rozpuszczalniki oraz związki potencjalnych gości zastosowane w syntezie kryształów zostały oczyszczone metodami zalecanymi dla danej substancji chemicznej. Natomiast badane rezorcynareny zostały otrzymane i oczyszczone zgodnie z procedurą opisaną przez Högberg'a[72] przez zespół prof. V. I. Kalchenko z Instytutu Chemii Organicznej Ukraińskiej Narodowej Akademii Nauk w ramach ścisłej współpracy naukowej. Rozmiar kryształu przeznaczonego do analizy rentgenowskiej powinien zawierać się w przedziale 0.2-0.3 milimetra dla związków zbudowanych z lekkich atomów takich jak: wodór, węgiel, azot oraz tlen. W przypadku związków chemicznych zawierających atomy ciężkich pierwiastków, rozmiar kryształu powinien być mniejszy ze względu na absorpcję promieniowania rentgenowskiego. Na rozmiar kryształów otrzymanych w wyniku zastosowania wybranej metody krystalizacji wpływa wiele czynników, do których należy m.in. zastosowany rozpuszczalnik, liczba zarodków krystalizacji, zakłócenia mechaniczne oraz czas prowadzenia procesu[73]. Zbyt duże kryształy można przyciąć do wymaganego rozmiaru jednak nie zawsze jest to możliwe, szczególnie w przypadku kryształów nietrwałych. Kształt kryształu powinien być prosty i regularny. Należy wystrzegać się kryształów posiadających duże stosunki wymiarów np. form igłowych. Obserwacja kryształów pod mikroskopem pozwala wyeliminować kryształy zawierające zanieczyszczenia, pęcherzyki, pęknięcia i inne defekty. Ostatni etap oceny jakości odbywa się na podstawie klatek

zdjęć rentgenowskich (*frames*) wykonanych po zamontowaniu wyselekcjonowanego kryształu na goniometrze dyfraktometru.

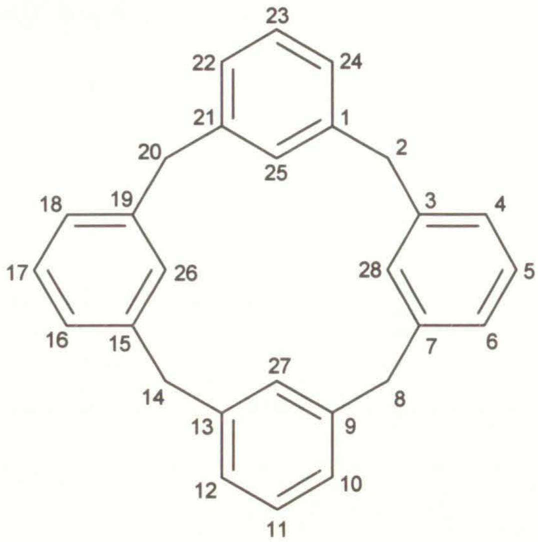
Starannie wyselekcjonowany do pomiaru kryształ zostaje przyklejony na szklanym pręciku z wykorzystaniem minimalnej ilości kleju. Zwiększanie ilości kleju powoduje zrost poziomu tła wywołanego rozpraszaniem promieniowania rentgenowskiego przez składniki kleju w stanie stałym o strukturze amorficznej. W przypadku kryształów nietrwałych tj. rozkładających się po wyjęciu z roztworu lub w wyniku kontaktu z powietrzem atmosferycznym należy stosować szklane kapilary. W celu przeprowadzenia pomiaru niestabilny kryształ umieszcza się wewnątrz szklanej kapilary. W celu spowolnienia rozkładu kryształów pomiar bardzo często przeprowadza się w niskiej temperaturze. Dodatkową zaletą wykonania pomiaru niskotemperaturowego jest wzrost liczby obserwowanych refleksów wraz ze spadkiem temperatury. Ze względu na nietrwałość kryształów, pomiary wszystkich związków przedstawionych w pracy były wykonane z zastosowaniem kapilar w temperaturze poniżej 150K. Temperatura pomiaru była także determinowana obecnością w strukturze pierścieniowych związków heterocyklicznych. Tylko pomiar w niskiej temperaturze pozwalał na jednoznaczne określenie położenia heteroatomów w pierścieniu cząsteczek gości.

Pomiary rentgenowskie zostały wykonane przy użyciu dyfraktometru czterokołowego KappaCCD firmy Enraf-Nonius (MoKα) z detektorem powierzchniowym CCD. Pierwszym etapem pomiaru jest określenie parametrów komórki elementarnej na podstawie dziesięciu klatek (*frames*) wykonywanych podczas obrotu kryształu o jeden stopień. Na podstawie parametrów komórki oraz grupy punktowej określana jest strategia całego pomiaru tzn. liczba klatek pogrupowanych w odpowiednie zbiory danych (*sets*) wraz z czasem ekspozycji kryształu na promieniowanie rentgenowskie przypadającym na pojedynczą klatkę. Otrzymane w wyniku pomiaru surowe dane pomiarowe poddane są integracji i skalowaniu w celu otrzymania wynikowego zbioru refleksów wraz z udokładnionymi parametrami komórki elementarnej. Pomiar dyfraktometryczny oraz przetwarzanie surowych danych pomiarowych było wykonywane przy użyciu oprogramowania będącego składnikiem układu pomiarowego tj. Collect[74], HKL[75], oraz maXus[76]. Uzyskane dane pomiarowe poddane są dalszym procedurom związanym z rozwiązaniem i udokładnieniem struktury. W niniejszej pracy programami stosowanym do rozwiązania struktury były SHELXS97[77], SIR92[78] lub SIR97[79]. Rozwiązana struktura była dalej udokładniana pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu SHELXL97[77]. Atomy wodoru obecne w strukturach zostały wstawione w pozycjach spełniających odpowiednie kryteria geometryczne a w procesie udokładniania zachowujące odpowiednie ułożenie (*riding refinement*). Atomy wodoru grup metylowych oraz

hydroksylowych były udokładnione w położeniach geometrycznych, dla których obliczona suma gęstości elektronowej jest największa - tzw. „obracająca się" grupa atomów (*rotating group refinement*). Jedyną zmienną udokładnianą dla tego fragmentu struktury jest kąt torsyjny. W przypadku deprotonacji grup hydroksylowych receptora położenia protonów zostały określone na podstawie analizy różnicowej mapy Fouriera podczas kolejnych etapów udokładniania struktury. Wszystkie atomy wodoru były udokładniane izotropowo z czynnikami temperaturowymi równymi 120% równoważnego izotropowego czynnika temperaturowego atomu, z którym dany atom wodoru się łączy lub 150% w przypadku atomów wodoru grup metylowych oraz hydroksylowych. Opisana powyżej procedura udokładniania atomów wodoru miała na celu otrzymanie miarodajnych danych do analizy wiązań wodorowych oraz struktury kompleksów inkluzyjnych. Ogół obliczeń był przeprowadzany pod kontrolą menadżera programów WINGX[80], który umożliwia zarządzanie programami krystalograficznymi, generowanie plików wejścia/wyjścia, wizualizację wyników obliczeń itp. Zależności geometryczne w strukturze (płaszczyzny, proste oraz wartości kątów) zostały obliczone za pomocą programu PARST[81]. Oddziaływania π···π, Donor–H···π oraz C–H···Akceptor były obliczone z wykorzystaniem programu PLATON[82]. Część analizowanych parametrów strukturalnych przedstawionych w rozdziale 4 została wyznaczona za pomocą programu ConQuest 1.6. Programem wykorzystanym do wizualizacji struktur krystalograficznych wraz z wyszczególnieniem istotnych cech budowy był X-SEED[83]. Jeżeli w opisie struktur nie zaznaczono inaczej prawdopodobieństwo elipsoid termicznych przedstawionych na rysunkach wynosi 50%. Ponadto atomy wodoru, które nie biorą udziału w tworzeniu wiązań wodorowych oraz nieuporządkowane cząsteczki w pozycji o mniejszym współczynniku obsadzenia zostały usunięte w celu zachowania przejrzystości rysunków.

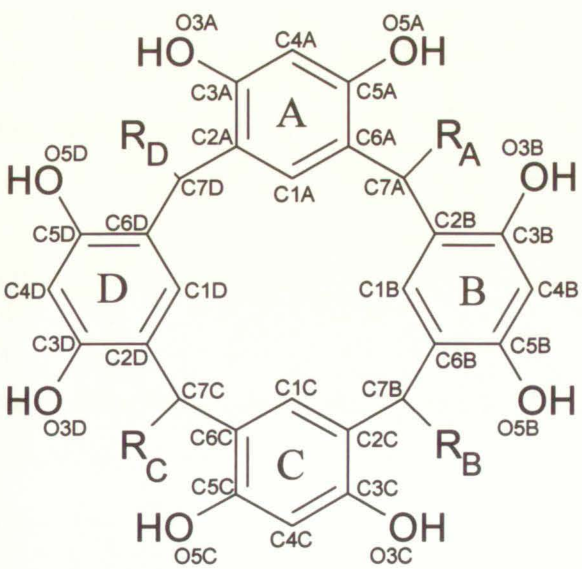
Odnośnie struktur krystalicznych należy podkreślić system numeracji atomów. Na schemacie na następnej stronie (Schemat 10) jest przedstawiony systematyczny sposób numeracji atomów w podstawowym pierścieniu kaliks[4]arenowym[6]. Jednak w celu umożliwienia spójnej analizy geometrycznej związanej z cząsteczkami receptora w strukturach krystalicznych prezentowanych w pracy zastosowano alternatywny system nazywania atomów. System ten jest przystosowaną do rezorcynarenów wersją numeracji atomów wykorzystaną wcześniej przez Atwood'a w badaniach strukturalnych p-sulfonato kaliks[4]arenów[36]. Cząsteczka receptora została podzielona na cztery jednostki funkcjonalne posiadające wskaźniki *A, B, C, D*. W skład pojedynczej jednostki wchodzi pierścień fenylowy wraz z grupami hydroksylowymi (jednostka rezorcynowa), zwornikowy atom węgla a także przyłączona do niego grupa alkilowa. Zastosowana w jednostce funkcjonalnej kolejność numerowania atomów

powoduje, że część receptora tworząca lukę makrocykliczną posiada zawsze takie same nazwy atomów niezależnie od podstawnika alkilowego przyłączonego do zwornikowego atomu węgla. Zaprezentowany powyżej system numerowania atomów przedstawiony jest na schemacie 11.



Schemat 10. System numeracji podstawowego pierścienia kaliks[4]arenowego.

W przypadku wszystkich struktur zamieszczonych w pracy w części asymetrycznej komórki elementarnej znajdują się kompletne cząsteczki receptora. Tak więc system nazywania atomów nie jest zakłócony położeniem cząsteczek receptora na elemencie symetrii. Gdy w jednostce asymetrycznej występują dwie kompletne cząsteczki rezorcynarenu system nazywania atomów ulega tylko nieznacznej zmianie. Pojawia się wtedy czwarty wskaźnik przyjmujący wartość 1 lub 2 wskazując tym samym cząsteczkę, do której należy dany atom.



TMR R_i = –C8*i*
TER R_i = –C8*i*–C9*i*

gdzie *i* = A, B, C, D dla poszczególnych jednostek funkcjonalnych

Schemat 11. System nazywania atomów w cząsteczce rezorcynarenu oraz oznaczenie pierścieni fenylowych.

Struktura krystaliczna cząsteczki gospodarza zostaje poddana analizie w celu określenia konformacji luki makrocyklicznej. W tym celu w strukturze rezorcynarenu zdefiniowane są określone płaszczyzny. Atomy węgla wchodzące w skład poszczególnych pierścieni fenylowych gospodarza definiują płaszczyzny A, B, C oraz D. Natomiast płaszczyzna oparta na zwornikowych atomach węgla jest rozpatrywana jako bazowa (główna) płaszczyzna makrocykliczna. Lista atomów wchodzących w skład poszczególnych płaszczyzn przedstawiona jest w tabeli poniżej. Analiza konformacji receptora rezorcynarenowego polega na pomiarze wartości kątów Ψ_i pomiędzy płaszczyzną *i* a płaszczyzną bazową rezorcynarenu gdzie *i* jest wskaźnikiem przyjmującym wartości A, B, C lub D [62]. Wykorzystany przez Pochini'ego sposób określania kątów pomiędzy poszczególnymi pierścieniami fenylowymi a płaszczyzną bazową kaliksarenów posiadających konformację koronową został w tej pracy rozszerzony o konformację łódkową rezorcynarenów. Wobec tego kąt Ψ_i przyjmuje pewnych przypadkach wartości powyżej 180 stopni lecz ma on ściśle określone znaczenie fizyczne.

Tabela 2. Atomy definiujące poszczególne płaszczyzny w analizie konformacyjnej struktury rezorcynarenów.

Płaszczyzna	Atomy składowe
Płaszczyzna A	C1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A
Płaszczyzna B	C1B, C2B, C3B, C4B, C5B, C6B
Płaszczyzna C	C1C, C2C, C3C, C4C, C5C, C6C
Płaszczyzna D	C1D, C2D, C3D, C4D, C5D, C6D
Płaszczyzna bazowa	C7A, C7B, C7C, C7D

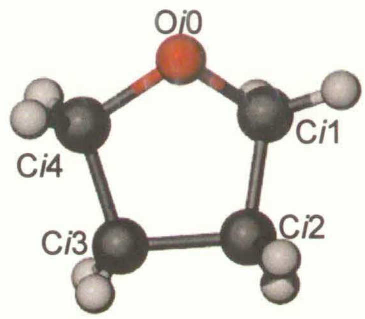
Podczas analizy struktury krystalicznej związków rozpatrywane są również wartości kątów pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a płaszczyzną zdefiniowaną przez niewodorowe atomy gościa nawet w przypadku gdy molekuła nie jest płaska (np. piperazyna). Równania płaszczyzn oraz wartości kątów międzypłaszczyznowych zostało określone metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu PARST[81]. Wraz z równaniem płaszczyzny obliczana jest również suma $(d/s)^2$ dla atomów definiujących daną płaszczyznę[84]. W sensie matematycznym, wartość tej sumy opisuje „płaskość" danej grupy atomów. W analizie struktury krystalicznej rozpatrywane są także kąty pomiędzy prostymi definiowanymi przez wskazane atomy. Równanie prostej udokładniane jest metodą najmniejszych kwadratów[85]. W tym przypadku również obliczana jest wartość sumy $(d/s)^2$ opisująca tutaj „liniowość" danej grupy atomów. Analiza geometryczna struktur dotyczy również poprawnej identyfikacji słabych oddziaływań typu $\pi\cdots\pi$, Donor–H$\cdots\pi$ oraz C–H$\cdots$Akceptor. Rezultatem obliczeń jest zestaw tabel zawierających parametry geometryczne poszczególnych typów oddziaływań.

W przypadku niektórych związków obserwuje się obecność nieuporządkowanych fragmentów struktury lub cząsteczek. W takich przypadkach wprowadzony zostaje do numeracji atomów trzeci wskaźnik przyjmujący wartość 1 lub 2. Wskaźnik atomów należących do cząsteczki, której udokładniony współczynnik obsadzenia danej pozycji jest większy od 50% zawsze wynosi jeden. Natomiast atomy cząsteczki udokładnianej w drugiej pozycji posiadają w swojej nazwie wskaźnik równy dwa. Atomy cząsteczki o większym współczynniku obsadzenia są w pełni udokładniane, tj. włącznie z anizotropią atomów niewodorowych oraz atomami wodoru położonych w pozycjach geometrycznych. Natomiast proces udokładniania cząsteczek o współczynniku obsadzenia mniejszym od 50% kończy się na etapie izotropowego udokładniania atomów niewodorowych. W przypadkach bardziej skomplikowanych stosowane są odpowiednie geometryczne ograniczenia całych grup atomów niewodorowych. W niektórych przypadkach izotropowe czynniki temperaturowe atomów są udokładniane jako zmienna globalna dla wszystkich atomów wchodzących w skład nieuporządkowanej cząsteczki.

W dalszej części rozdziału przedstawione są dane krystalograficzne szesnastu struktur kompleksów rezorcynarenów z rozpuszczalnikami oraz aminami wraz z komentarzem. Natomiast dokładna analiza konformacji, oddziaływań ze szczególnym uwzględnieniem struktury kompleksów inkluzyjnych oraz upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej przedstawiona jest w rozdziale 4. Wszystkie struktury zostały wyznaczone zgodnie z procedurami przedstawionymi powyżej, chyba że w opisie zaznaczono inaczej.

3.2 Struktura 1 – C-metylorezorcynaren • 4(Tetrahydrofuran)

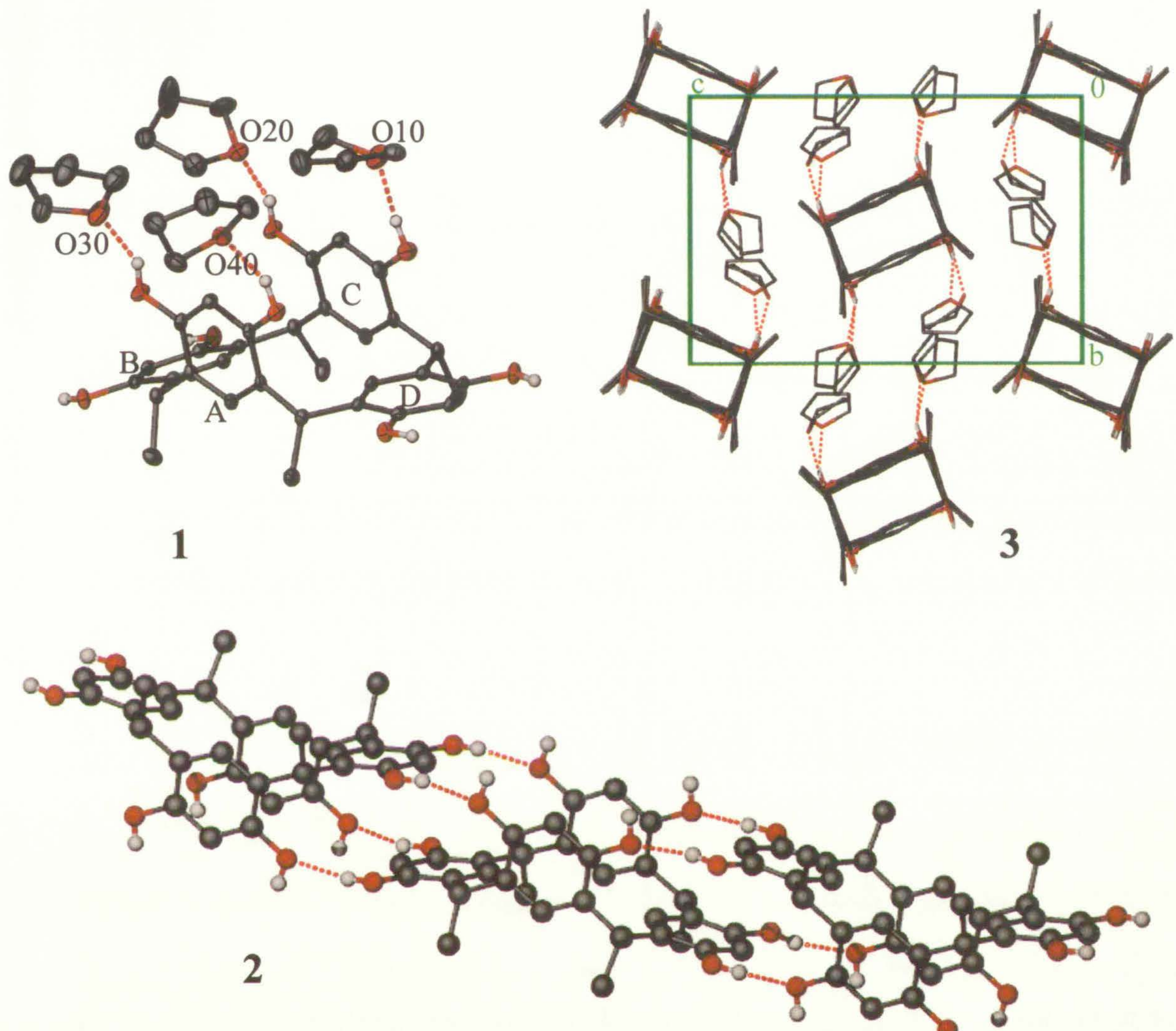
Kryształy otrzymano metodą swobodnego stygnięcia roztworu. W procesie krystalizacji zastosowano tetrahydrofuran (THF) destylowany bezpośrednio przed użyciem. W ciągu doby powstają regularne, bezbarwne kryształy. Podstawowe dane krystalograficzne struktury znajdują się w tabeli 3. Numeracja cząsteczek THF'u obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.



gdzie i = 1, 2, 3, 4 dla poszczególnych cząsteczek THF

Rysunek 10. Numeracja atomów w czterech cząsteczkach THF'u obecnych w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetrametylorezorcynaren posiada konformację łódkową. Kąty pomiędzy makrocykliczną płaszczyzną bazową a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=92.96(4)°, Ψ_B=190.23(5)°, Ψ_C=82.67(5)°, Ψ_D=184.62(5)°. Suma $(d/s)^2$ atomów definiujących płaszczyznę bazową wynosi 296.244 co wskazuje na niewielkie odchylenia pozycji atomowych od płaszczyzny. Każda cząsteczka rezorcynarenu tworzy po dwie pary intermolekularnych wiązań wodorowych z dwoma sąsiednimi cząsteczkami rezorcynarenu prowadząc do utworzenia jednowymiarowych łańcuchów o strukturze przedstawionej na rysunku 11. Pomiędzy równoległymi pierścieniami fenylowymi sąsiadujących cząsteczek rezorcynarenu obserwuje się oddziaływania $\pi\cdots\pi$. Z każdą molekułą rezorcynarenu poprzez wiązania wodorowe oddziałują cztery cząsteczki tetrahydrofuranu. Łańcuchy rezorcynarenowe wraz z połączonymi wiązaniem wodorowym cząsteczkami THF'u upakowane są w sieci krystalicznej w oparciu o niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a. Atomy węgla C21 i C22 molekuły rozpuszczalnika posiadają bardzo wydłużone elipsoidy termiczne w stosunku do pozostałych atomów. Fakt ten jest odzwierciedleniem dużych drgań rozpatrywanego fragmentu cząsteczki.



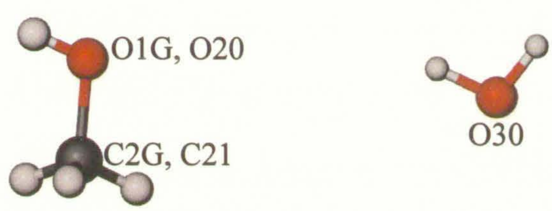
Rysunek 11. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), struktura łańcucha rezorcynarenowego (2) oraz upakowanie molekuł w krysztale w rzucie zgodnie z kierunkiem osi krystalograficznej *a* (3).

Tabela 3. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TMR001	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{48} H_{64} O_{12}$	
Masa cząsteczkowa	832.99	
Temperatura	120(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71070 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	$P\ 2_1/c$	
Parametry komórki elementarnej	a = 20.9544(2) Å	
	b = 11.9481(2) Å	β = 104.3524(10)°
	c = 18.0694(3) Å	
Objętość komórki elementarnej	4382.54(11) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4	
Gęstość obliczona	1.262 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.090 mm^{-1}	
F(000)	1792	
Wielkość kryształu	0.30 x 0.25 x 0.20 mm^3	
Zakres kąta Θ	2.16 - 24.71°	
Zakres wskaźników hkl	0<=h<=24 , 0<=k<=14 , -21<=l<=20	
Liczba refleksów zmierzonych	7454	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	7454 [$R_{(int)}$ = 0.0000]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	7454 / 0 / 542	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.028	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0532, wR = 0.1254	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0689, wR = 0.1332	
Współczynnik ekstynkcji	0.0019(4)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.565 i -0.444 $eÅ^{-3}$	

3.3 *Struktura 2 – C-etylorezorcynaren • 2(Metanol) • Woda*

Kryształy otrzymano metodą swobodnego stygnięcia roztworu. Proces krystalizacji przeprowadzono z zastosowaniem metanolu w obecności 0.06 mmol kwasu tetrafluoroborowego. W ciągu doby powstają prostopadłościenne kryształy o żółtej barwie. Kryształy zostały otrzymane z roztworu przygotowanego do syntezy kompleksów inkluzyjnych rezorcynarenów z solami diazoniowymi stąd obecność kwasu mającego na celu ich ochronę przed rozkładem. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 4. Numeracja cząsteczek pozostałych cząsteczek obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

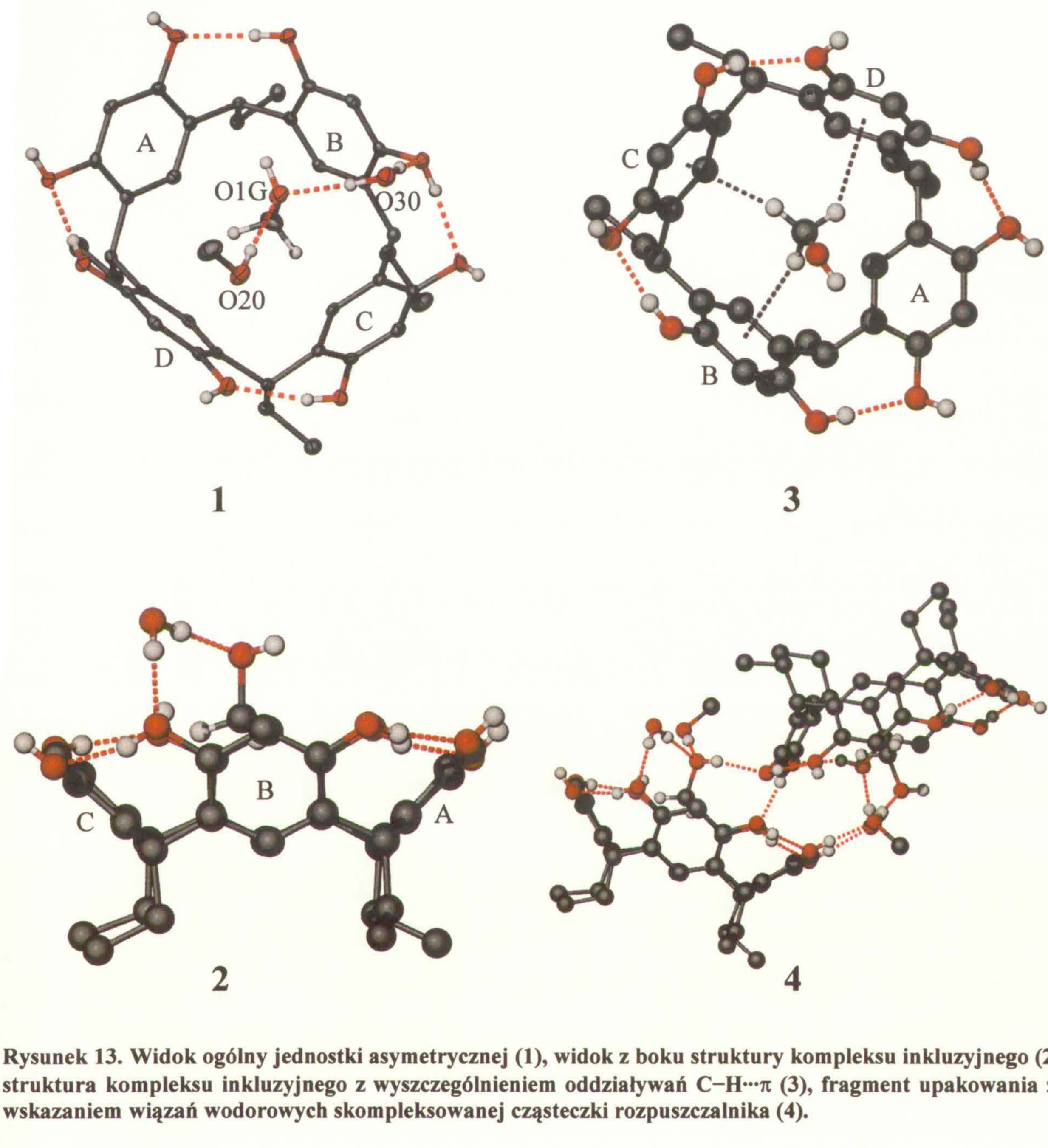


Rysunek 12. Numeracja atomów w cząsteczkach metanolu i wody obecnych w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=134.81(3)°, Ψ_B=114.45(4)°, Ψ_C=135.85(3)°, Ψ_D=117.13(4)°. Suma $(d/s)^2$ atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 8259.366 co wskazuje na duże odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem skręcenia molekuły gospodarza. W luce makrocyklu znajduje się inkludowana cząsteczka metanolu. Molekuła rozpuszczalnika jest skośnie ułożona wewnątrz luki makrocyklicznej. Kąt utworzony między normalną do płaszczyzny bazowej a prostą przechodzącą przez niewodorowe atomy metanolu wynosi 10.04(7)°. Molekuła rozpuszczalnika przesunięta jest z centrum luki makrocyklicznej w kierunku pierścienia B. W strukturze kompleksu inkluzyjnego obserwuje się oddziaływania C–H···π pomiędzy cząsteczką metanolu a receptorem. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego została przedstawiona rysunku 13.

W strukturze krystalicznej związku TER • 2(MeOH) • H_2O obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu obecne są cztery wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone przez grupy hydroksylowe jednostek rezorcynowych. Ponadto grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą pięć intermolekularnych wiązań

wodorowych z molekułami receptora znajdującymi się w pobliżu. Znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej cząsteczka metanolu bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych z cząsteczką wody, metanolu oraz cząsteczka receptora znajdującymi się w sąsiedztwie. Cząsteczka wody a także nieskompleksowana cząsteczka metanolu biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy sobą oraz z cząsteczkami kompleksu inkluzyjnego. W upakowaniu molekuł w krysztale można wyróżnić łańcuchy zbudowane z cząsteczek kompleksów inkluzyjnych, metanolu oraz wody połączonych ze sobą systemem wiązań wodorowych. Struktura fragmentu łańcucha wraz z wiązaniami wodorowymi przedstawiona jest na rysunku 13. Łańcuchy upakowując się w sieci krystalicznej oddziałują między sobą poprzez wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami hydroksylowymi cząsteczek rezorcynarenu. Struktura łańcuchów oraz ich wzajemne ułożenie powoduje utworzenie silnie pofałdowanych dwuwymiarowych płaszczyzn, w których grupy alkilowe cząsteczek skierowane są w kierunku zewnętrznym. Warstwy oddziałują między sobą poprzez niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a. W konsekwencji w upakowaniu cząsteczek w sieci krystalicznej obserwuje się dwuwymiarowe obszary o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych.



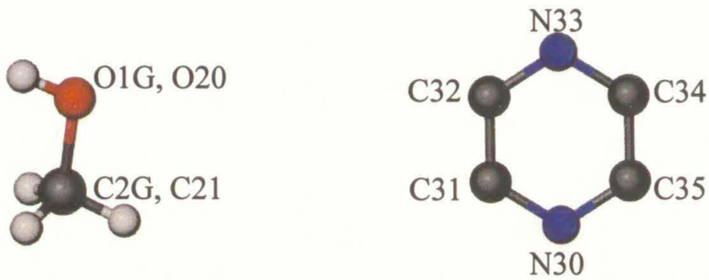
Rysunek 13. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku struktury kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego z wyszczególnieniem oddziaływań C–H···π (3), fragment upakowania ze wskazaniem wiązań wodorowych skompleksowanej cząsteczki rozpuszczalnika (4).

Tabela 4. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER001	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{38} H_{50} O_{11}$	
Masa cząsteczkowa	682.78	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	P 2_1/c	
Parametry komórki elementarnej	a = 11.9877(2)	
	b = 15.0047(2) Å	β = 113.075(1)°
	c = 20.8855(4)	
Objętość komórki elementarnej	3456.15(10) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4	
Gęstość obliczona	1.312 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.096 mm^{-1}	
F(000)	1464	
Wielkość kryształu	0.20 x 0.20 x 0.15 mm^3	
Zakres kąta Θ	2.12 - 24.71°	
Zakres wskaźników hkl	-14<=h<=14 , -17<=k<=17 , -24<=l<=24	
Liczba refleksów zmierzonych	10742	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	5847 [$R_{(int)}$ = 0.0201]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	5847 / 0 / 465	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.037	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0367, wR = 0.0806	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0481, wR = 0.0844	
Współczynnik ekstynkcji	0.0073(6)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.227 i -0.200 $eÅ^{-3}$	

3.4 *Struktura 3 – C-etylorezorcynaren • 2(Metanol) • Pirazyna*

Kryształy otrzymano metodą mieszania roztworów. Rozpuszczalnikiem stosowanym w procesie krystalizacji był metanol. W ciągu doby powstają prostopadłościenne, bezbarwne kryształy. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 5. Numeracja pozostałych cząsteczek obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

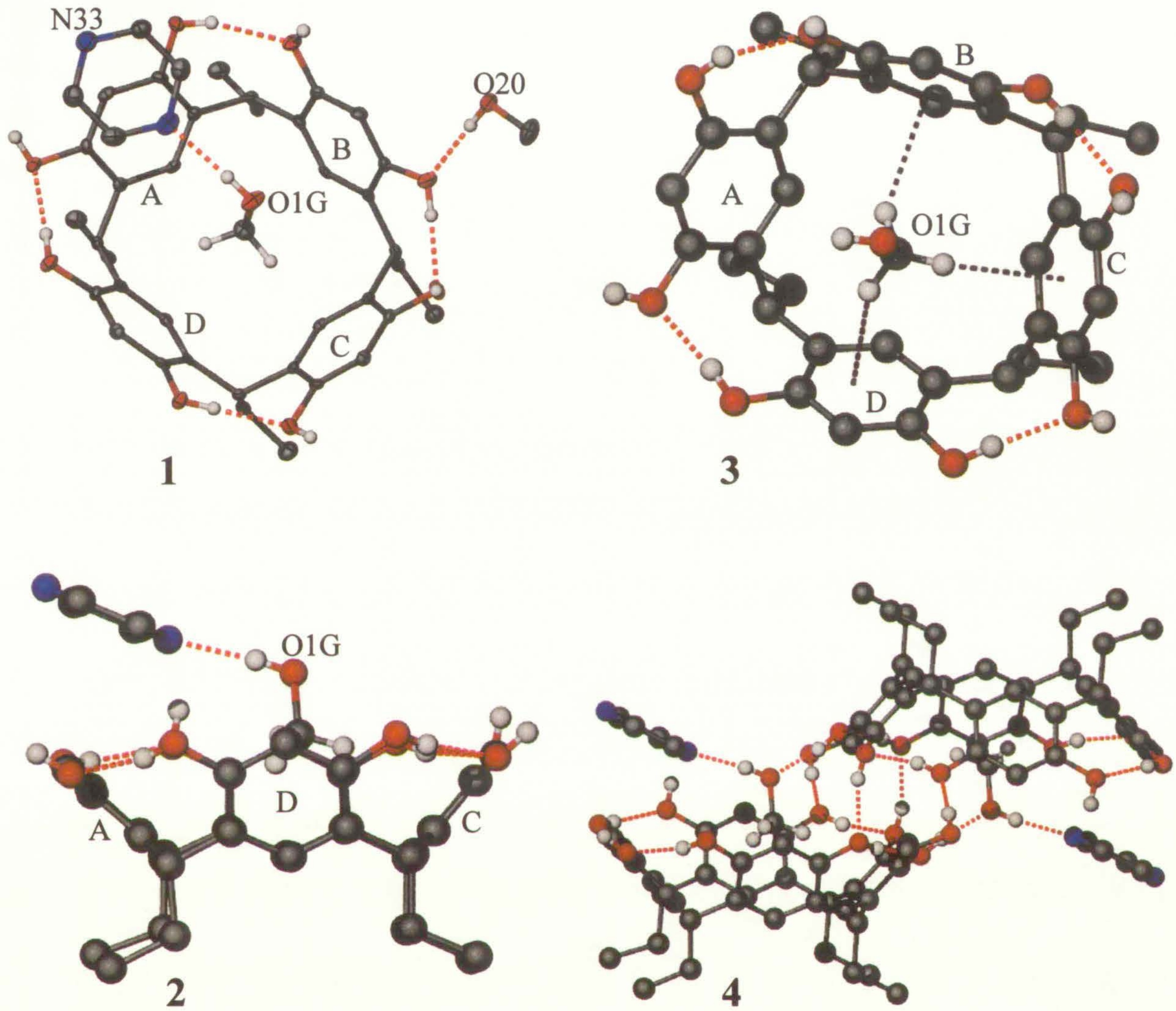


Rysunek 14. Numeracja atomów w cząsteczkach metanolu i pirazyny obecnych w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=136.61(4)°, Ψ_B=119.78(4)°, Ψ_C=130.53(4)°, Ψ_D=116.68(5)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 1812.921 co wskazuje na stosunkowo nieduże odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny. Obserwowana wielkość sumy odchyleń jest rezultatem niewielkiego skręcenia molekuły gospodarza. W luce makrocyklicznej znajduje się inkludowana cząsteczka metanolu. Molekuła gościa jest ułożona skośnie wewnątrz luki makrocyklicznej. Kąt utworzony pomiędzy prostą przechodzącą przez niewodorowe atomy metanolu a normalną do płaszczyzny bazowej makrocyklu wynosi 22.01(10)°. Molekuła rozpuszczalnika jest przesunięta z centrum luki makrocyklicznej w kierunku pierścienia fenylowego C. W strukturze kompleksu inkluzyjnego obserwuje się szereg oddziaływań C−H···π przedstawionych na rysunku 15.

W strukturze krystalicznej związku TER • 2(MeOH) • Pirazyna obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu są obserwowane cztery wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami hydroksylowymi receptora. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą również cztery intermolekularne wiązania wodorowe z molekułami rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu. Cząsteczka metanolu znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej tworzy wiązania wodorowe z cząsteczką pirazyny oraz z sąsiednią cząsteczką rezorcynarenu. Dokładna analiza struktury ukazała występowanie wiązania wodorowego pomiędzy dwoma cząsteczkami kompleksów

inkluzyjnych. W konsekwencji powstaje dimeryczny agregat kompleksów inkluzyjnych o strukturze przedstawionej na rysunku 15. Nieskompleksowana cząsteczka metanolu bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy dwoma cząsteczkami kompleksów inkluzyjnych. Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczki rezorcynarenu oraz nieskompleksowaną cząsteczkę metanolu są odpowiedzialne za organizację molekuł w sieci krystalicznej w dwuwymiarowe warstwy. Naprzemiennie zorientowane cząsteczki rezorcynarenu powodują powstawanie w strukturze warstwy wnęk, w których znajdują się cząsteczki pirazyny. Pirazyna bierze udział w tworzeniu jednego wiązania wodorowego z cząsteczką gościa znajdującą się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. Można zatem uznać, że cząsteczka pirazyny jest składnikiem kompleksu inkluzyjnego. Grupy alkilowe cząsteczek wchodzących w skład warstwy skierowane są w kierunku zewnętrznym. Warstwy upakowując się w sieci krystalicznej oddziaływają między sobą poprzez niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a. W konsekwencji w upakowaniu kryształu obserwuje się naprzemiennie położonymi obszary o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych.



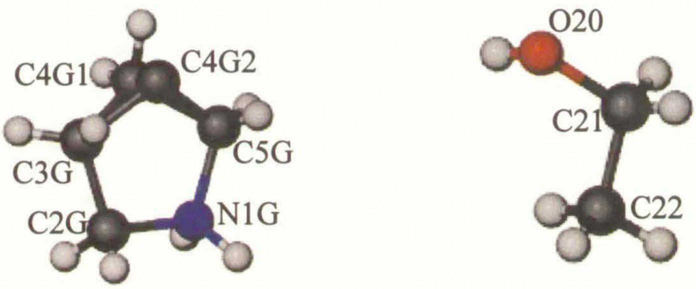
Rysunek 15. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego z wyszczególnieniem oddziaływań C−H···π (3), dimeryczna struktura agregatu kompleksów inkluzyjnych (4).

Tabela 5. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER007	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{42} H_{52} N_2 O_{10}$	
Masa cząsteczkowa	744.86	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	$P\ 2_1/c$	
Parametry komórki elementarnej	a = 10.5479(4) Å	
	b = 17.6061(7) Å	β = 114.645(2)°
	c = 22.4659(5) Å	
Objętość komórki elementarnej	3792.0(2) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4	
Gęstość obliczona	1.305 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.093 mm^{-1}	
F(000)	1592	
Wielkość kryształu	0.20 x 0.20 x 0.20 mm^3	
Zakres kąta Θ	1.99 - 23.26°	
Zakres wskaźników hkl	-11<=h<=11 , -14<=k<=19 , -24<=l<=24	
Liczba refleksów zmierzonych	8634	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	5443 [$R_{(int)}$ = 0.0256]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	5443 / 0 / 504	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.033	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0399, wR = 0.0831	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0630, wR = 0.0893	
Współczynnik ekstynkcji	0.0028(3)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.202 i -0.202 $eÅ^{-3}$	

3.5 *Struktura 4 – C-etylorezorcynaren • Pirolidyna • Etanol*

Kryształy otrzymano metodą dyfuzji par gościa. Rozpuszczalnikiem stosowanym w procesie krystalizacji był etanol. W ciągu trzech tygodni powstają regularne kryształy posiadające barwę różową. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 6. Numeracja pozostałych cząsteczek obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

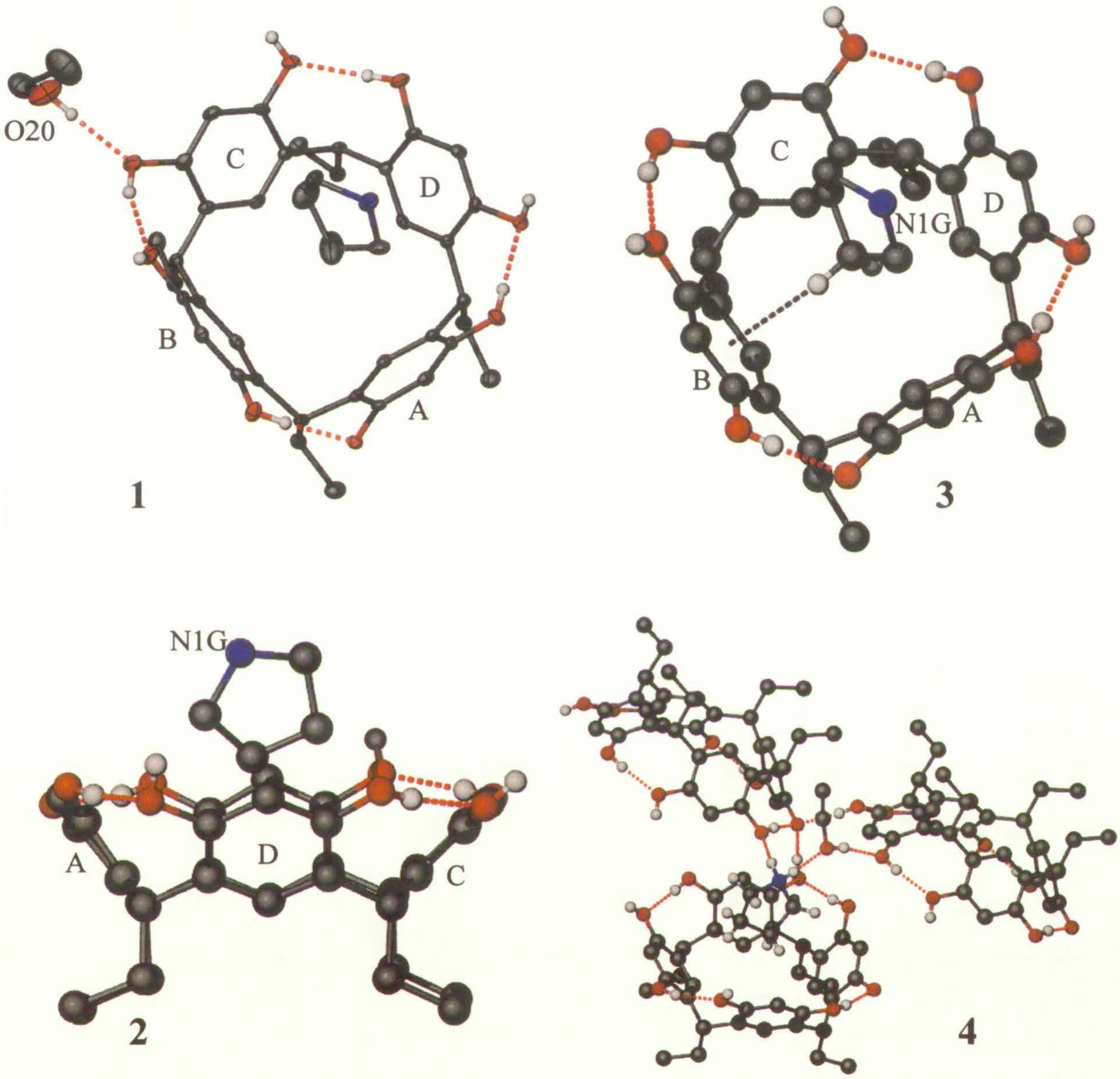


Rysunek 16. Numeracja atomow w cząsteczkacn pirolidyny i etanolu obecnych w jednostce asymetrycznej. Atom węgla C4G w cząsteczce pirolidyny zajmuje pozycje C4G1 i C4G2.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=125.02(5)°, Ψ_B=115.62(6)°, Ψ_C=137.14(5)°, Ψ_D=127.518(6)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 2028.588 co wskazuje na duże odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem skręcenia cząsteczki gospodarza. W luce makrocyklicznej znajduje się inkludowana cząsteczka pirolidyny. Atom węgla C4G w cząsteczce gościa zajmuje dwie pozycje z obsadzeniem 82.5% (G4G1) oraz 17.5% (C4G2). Występowanie nieporządku jest spowodowane występowaniem cząsteczki gościa w postaci dwóch konformerów z uprzywilejowaniem położenia atomu węgla w pozycji C4G1. Molekuła aminy ułożona jest skośnie wewnątrz luki makrocyklicznej. Kąt utworzony pomiędzy płaszczyzną opartą na niewodorowych atomach pirolidyny a płaszczyzną bazową makrocyklu wynosi 73.46(12)°. W strukturze kompleksu inkluzyjnego obserwuje się tylko jedno oddziaływanie C–H···π. Struktura kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest graficznie na rysunku 17.

W strukturze krystalicznej związku TER • Pirolidyna • EtOH obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu obecne są cztery wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami hydroksylowymi. W

strukturze krystalicznej receptora obserwuje się przeniesienie protonu z grupy hydroksylowej receptora na atom azotu pirolidyny. Wiązania wodorowe, w których bierze udział atom tlenu posiadający ładunek ujemny uległy skróceniu. Odległości między akceptorem i donorem wiązania wodorowego wynoszą odpowiednio 2.609(2) Å, 2.647(2) Å oraz 2.463(2) Å. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą również sześć intermolekularnych wiązań wodorowych z molekułami rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu. Cząsteczka gościa znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych z cząsteczką rezorcynarenu oraz cząsteczką rozpuszczalnika znajdującymi się w sąsiedztwie. Fragment systemu wiązań wodorowych między trzema molekułami rezorcynarenu, pirolidyną i etanolem jest przedstawiony na rysunku 17. Wiązania wodorowe utworzone pomiędzy naprzemiennie zorientowanymi cząsteczkami gospodarza są odpowiedzialne za warstwową organizację molekuł w sieci krystalicznej. Orientacja molekuł receptora w warstwie powoduje utworzenie w strukturze warstwy dodatkowych wnęk, które wypełnione są cząsteczkami rozpuszczalnika. Grupy alkilowe cząsteczek znajdujące się w warstwie skierowane są na zewnątrz. Warstwy upakowując się w krysztale oddziałują między sobą poprzez niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a. W konsekwencji w strukturze kryształu obserwuje się budowę warstwową z naprzemiennie położonymi dwuwymiarowymi obszarami o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych.



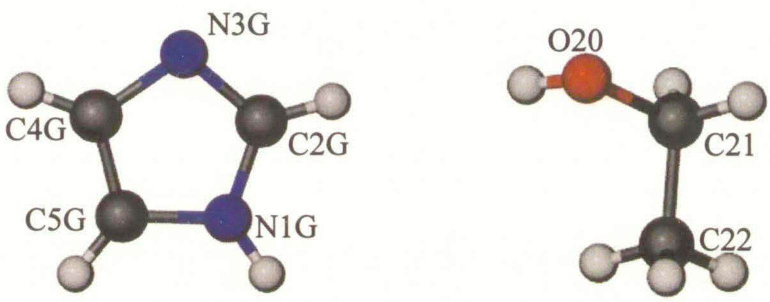
Rysunek 17. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego widok z góry z wyszczególnieniem oddziaływania C–H···π (3), fragment upakowania pokazujący układ wiązań wodorowych z udziałem cząsteczki pirolidyny i etanolu (4).

Tabela 6. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER008	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{42} H_{54.65} N O_9$	
Masa cząsteczkowa	717.52	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	$P\ 2_1/c$	
Parametry komórki elementarnej	a = 11.0491(5) Å	
	b = 28.3495(12) Å	β = 128.751(2)°
	c = 15.4819(6) Å	
Objętość komórki elementarnej	3782.0(3) $\mathrm{Å}^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4	
Gęstość obliczona	1.260 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.088 mm^{-1}	
F(000)	1543	
Wielkość kryształu	0.40 x 0.20 x 0.10 mm^3	
Zakres kąta Θ	1.99 - 22.46°	
Zakres wskaźników hkl	-11<=h<=11 , -30<=k<=30 , -16<=l<=16	
Liczba refleksów zmierzonych	8545	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	4906 [$R_{(int)}$ = 0.0308]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	4906 / 2 / 494	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.041	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0464, wR = 0.0926	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0654, wR = 0.0984	
Współczynnik ekstynkcji	0.0047(6)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.266 i -0.197 $e\mathrm{Å}^{-3}$	

3.6 Struktura 5 – C-etylorezorcynaren • Imidazol • Etanol

Kryształy związku otrzymano metodą dyfuzji par rozpuszczalnika. Rezorcynaren wraz z imidazolem rozpuszczono w etanolu. Rozpuszczalnikiem dyfundującym był toluen. W ciągu trzech tygodni na górnej krawędzi mniejszego naczynia pojawiają się regularne kryształy barwy różowej. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 7. Numeracja cząsteczki imidazolu i etanolu obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

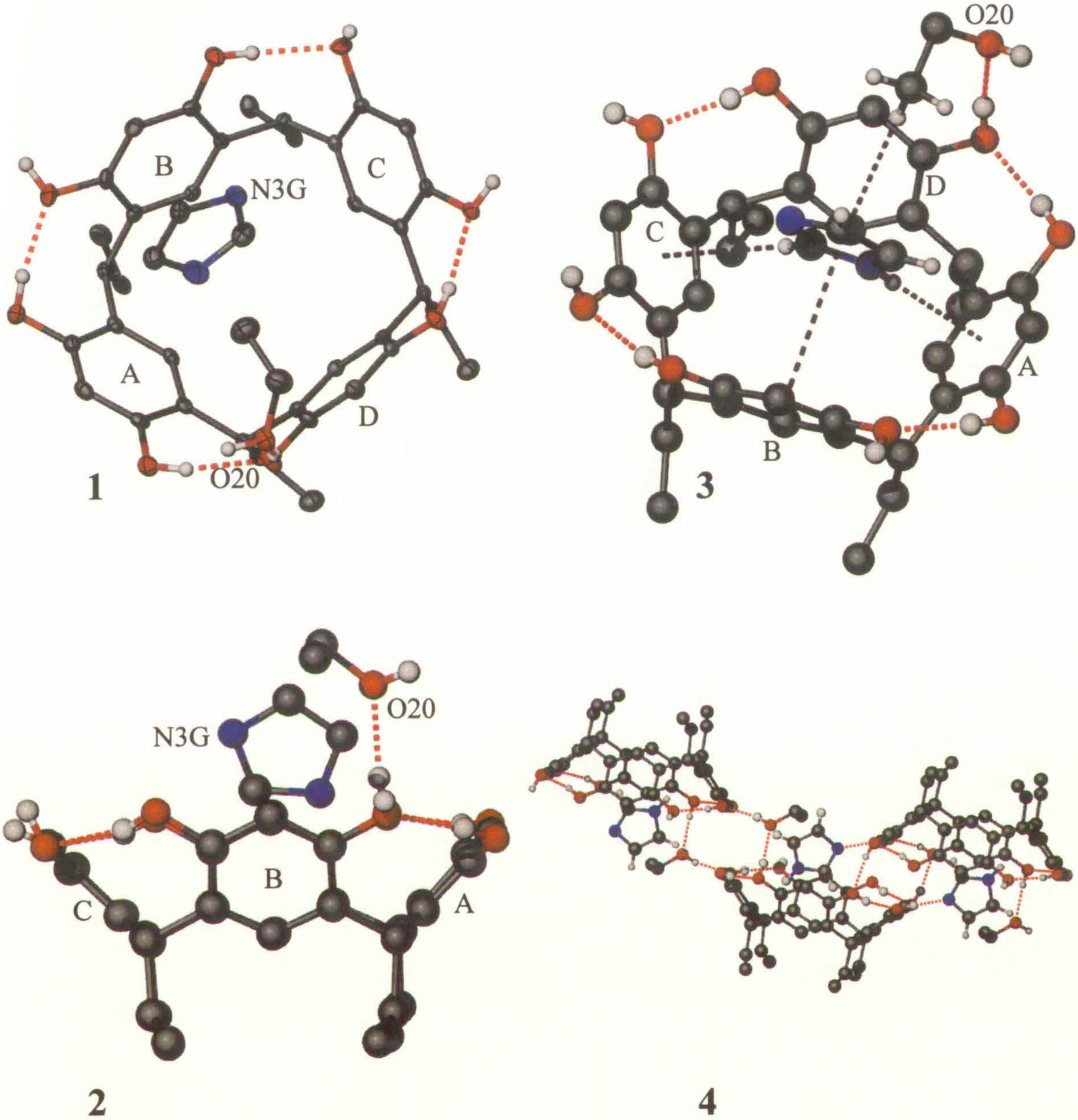


Rysunek 18. Numeracja atomów w cząsteczkach imidazolu i etanolu obecnych w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=133.71(5)°, Ψ_B=116.23(4)°, Ψ_C=134.80(4)°, Ψ_D=120.78(5)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 841.188 co wskazuje na małe odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem niewielkiego skręcenia molekuły gospodarza. W luce makrocyklu znajduje się inkludowana cząsteczka imidazolu. Molekuła gościa jest ułożona skośnie wewnątrz luki makrocyklicznej. Kąt pomiędzy płaszczyzną bazową a płaszczyzną opartą na niewodorowych atomach imidazolu wynosi 70.17(6)°. Inkludowana w luce makrocyklicznej cząsteczka gościa jest prawie równoległa do pierścienia fenylowego B cząsteczki receptora. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni wynosi 7.21(7)° a odległość pomiędzy ich centroidami wynosi 3.750(1)Å. Jednakże pierścień imidazolu jest przesunięty względem pierścienia fenylowego wobec czego obserwuje się oddziaływanie typu π···π tylko pomiędzy fragmentami zdelokalizowanej chmury elektronów π pierścieni aromatycznych. Molekuła gościa jest przesunięta z centrum luki makrocyklicznej w kierunku pierścienia A. Przesunięcie to jest konsekwencją oddziaływania N−H···π cząsteczki gościa z pierścieniem aromatycznym receptora. Ponadto w strukturze kompleksu jest obserwowany kontakt C−H···π pomiędzy atomem wodoru grupy metylowej rozpuszczalnika a

pierścieniem aromatycznym gościa. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest na rysunku 19.

W strukturze krystalicznej związku TER • Imidazol • EtOH obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu obecne są cztery wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami hydroksylowymi. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą również dwa intermolekularne wiązania wodorowe z molekułami rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu. Znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej cząsteczka gościa tworzy wiązanie wodorowe z cząsteczką receptora znajdującą się w sąsiedztwie. Obecna w sieci krystalicznej cząsteczka etanolu bierze udział w tworzeniu trzech wiązań wodorowych z sąsiednimi cząsteczkami rezorcynarenu. Układ wiązań wodorowych prowadzi do utworzenia dimerycznych agregatów złożonych z kompleksów inkluzyjnych. Agregaty przy udziale cząsteczki rozpuszczalnika tworzą oparte na systemie wiązań wodorowych łańcuchy, których struktura przedstawiona jest na rysunku 19. Łańcuchy upakowują się w sieci krystalicznej tworząc szereg wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi cząsteczek rezorcynarenu jak również cząsteczek rozpuszczalnika. W konsekwencji w krysztale obserwuje się powstawanie silnie pofałdowanych warstw, w których grupy alkilowe cząsteczek składowych skierowane są w kierunku zewnętrznym. Warstwy upakowując się w sieci krystalicznej oddziałują miedzy sobą poprzez niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a. W rezultacie w upakowaniu cząsteczek w sieci krystalicznej obserwuje się budowę warstwową z położonymi naprzemiennie dwuwymiarowymi obszarami o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych.



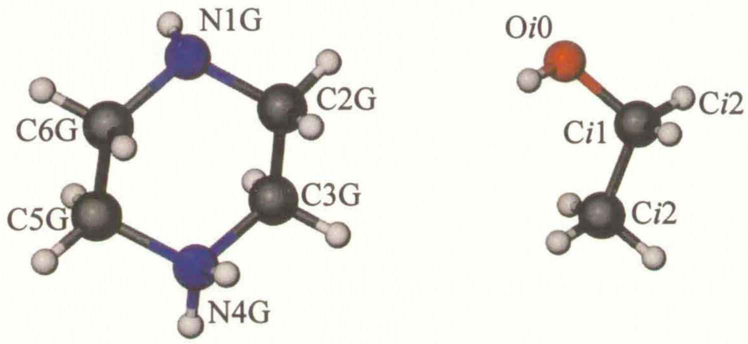
Rysunek 19. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego z wyszczególnieniem oddziaływań C–H···π i N–H···π (3), fragment struktury łańcucha zawierającego dimeryczną strukturę kompleksu wraz z wiązaniami wodorowymi (4).

Tabela 7. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER009	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{41}H_{50}N_2O_9$	
Masa cząsteczkowa	714.83	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	P -1	
Parametry komórki elementarnej	a = 11.0256(2) Å	α = 90.1275(10)°
	b = 11.1337(2) Å	β = 95.0792(10)°
	c = 17.0031(4) Å	γ = 118.9185(8)°
Objętość komórki elementarnej	1817.36(6) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1.306 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.092 mm^{-1}	
F(000)	764	
Wielkość kryształu	0.20 x 0.20 x 0.10 mm^3	
Zakres kąta Θ	2.09 - 23.82°	
Zakres wskaźników hkl	-12<=h<=12 , -12<=k<=12 , -19<=l<=19	
Liczba refleksów zmierzonych	10866	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	5580 [$R_{(int)}$ = 0.0244]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	5580 / 0 / 484	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.036	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0446, wR = 0.1060	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0583, wR = 0.1127	
Współczynnik ekstynkcji	0.0058(12)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.644 i -0.348 $eÅ^{-3}$	

3.7 Struktura 6 – C-etylorezorcynaren • Piperazyna • 2(Etanol)

Kryształy związku otrzymano metodą mieszania roztworów. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był etanol. W ciągu doby powstają bezbarwne, prostopadłościenne kryształy. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 8. Numeracja cząsteczek piperazyny oraz etanolu obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.



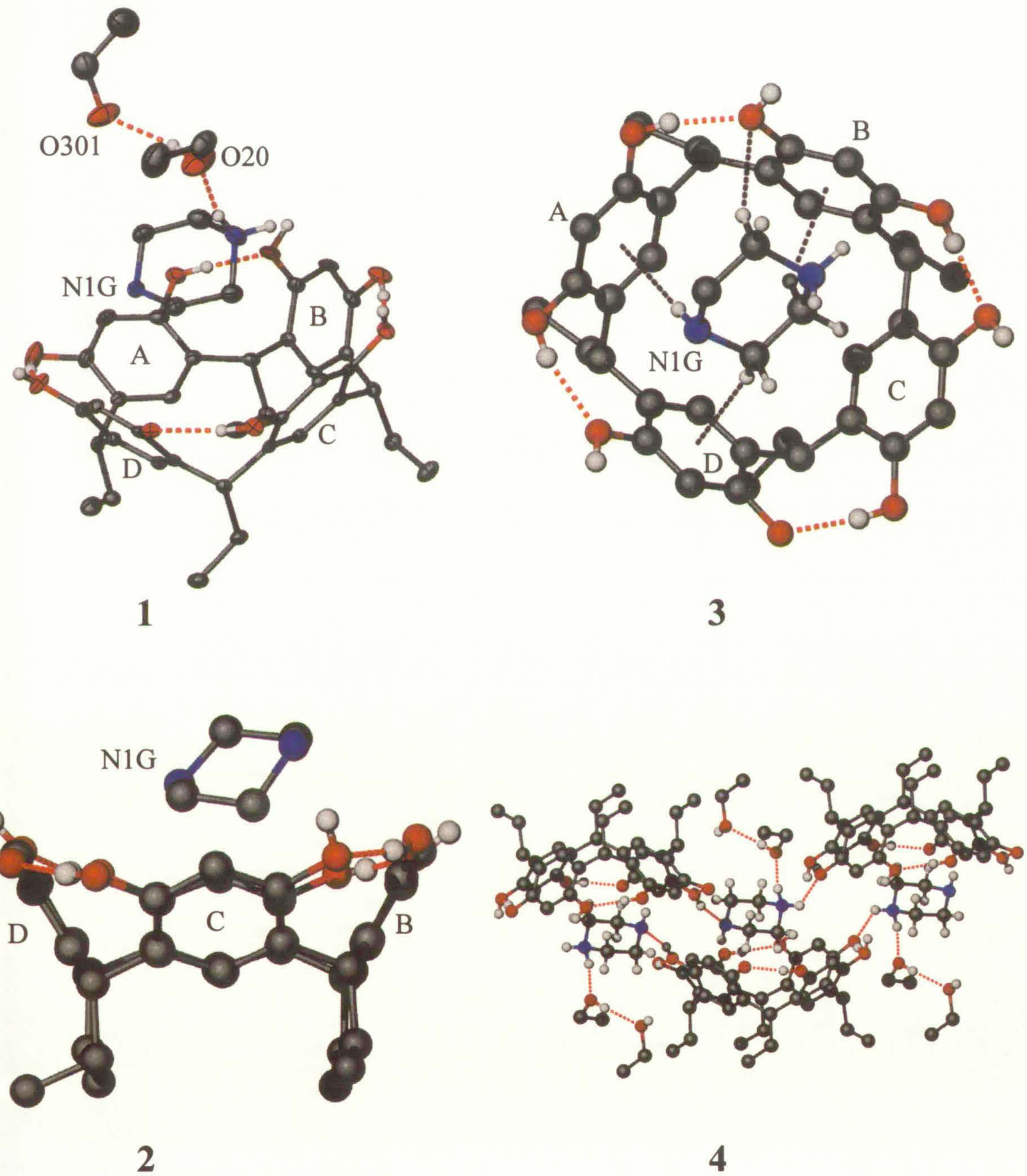
gdzie $i = 2, 3$
dla poszczególnych
cząsteczek etanolu

Rysunek 20. Numeracja atomów w cząsteczce piperazyny i cząsteczkach etanolu obecnych w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=137.15(5)°, Ψ_B=120.86(5)°, Ψ_C=131.60(6)°, Ψ_D=119.63(6)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 5645.852 co wskazuje na poważne odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będących rezultatem skręcenia molekuły gospodarza. W luce makrocyklu znajduje się inkludowana cząsteczka piperazyny. Molekuła gościa jest skośnie ułożona wewnątrz luki makrocyklicznej. Kąt utworzony pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a płaszczyzną opartą na niewodorowych atomach piperazyny wynosi 33.18(6)°. Molekuła gościa jest przesunięta z centrum luki makrocyklicznej w kierunku pierścieni A i D. W strukturze kompleksu obserwuje się oddziaływania atomów wodoru cząsteczki piperazyny z elektronami π pierścieni fenylowych wnętrza luki makrocyklicznej. Obserwuje się również słabe wiązanie wodorowe typu C−H···O między piperazyną a receptorem. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest na rysunku 21.

W strukturze krystalicznej związku TER • Piperazyna • 2(EtOH) obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu są obecne cztery

wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami hydroksylowymi. W strukturze krystalicznej kompleksu obserwuje się przeniesienie protonu z jednej z grup hydroksylowych receptora na atom azotu aminy znajdującej się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. Obydwa atomy wodoru znajdują się w prawie identycznej odległości od akceptorowego atomu azotu posiadającego ładunek dodatni. Z tego też powodu traktowane są jako równocenne. Wiązania wodorowe, w tworzeniu których bierze udział atom tlenu posiadający ładunek ujemny uległy skróceniu i wynoszą odpowiednio 2.543(2) Å, 2.665(2) Å oraz 2.498(2) Å. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą także sześć intermolekularnych wiązań wodorowych z molekułami rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu. Cząsteczka piperazyny znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych z dwoma sąsiednimi molekułami rezorcynarenu oraz jedną z cząsteczek obecnych w sieci krystalicznej. Fragment upakowania molekuł wraz z wyszczególnieniem wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczką gospodarza, piperazyny oraz cząsteczkami etanolu jest przedstawiony na rysunku 21. Jedna z cząsteczek etanolu jest zajmuje dwie pozycje z obsadzeniem 65.4% (O301) oraz 34.6% (O302). Obecne w strukturze cząsteczki etanolu biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych miedzy sobą, z cząsteczkami gościa znajdującymi się wewnątrz luk makrocyklicznych receptora oraz grupami hydroksylowymi cząsteczek rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu. Wiązania wodorowe tworzone pomiędzy naprzemiennie zorientowanymi cząsteczkami gospodarza są odpowiedzialne za tworzeni dwuwymiarowych warstw. Sposób ułożenia molekuł rezorcynarenu powoduje utworzenie w strukturze warstwy wnęk, w których znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika. Grupy alkilowe cząsteczek znajdujących się w warstwie skierowane są w kierunku zewnętrznym. Warstwy upakowując się w sieci krystalicznej oddziałują pomiędzy sobą poprzez niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a. W konsekwencji w strukturze kryształu obserwuje się naprzemiennie położone obszary o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych.



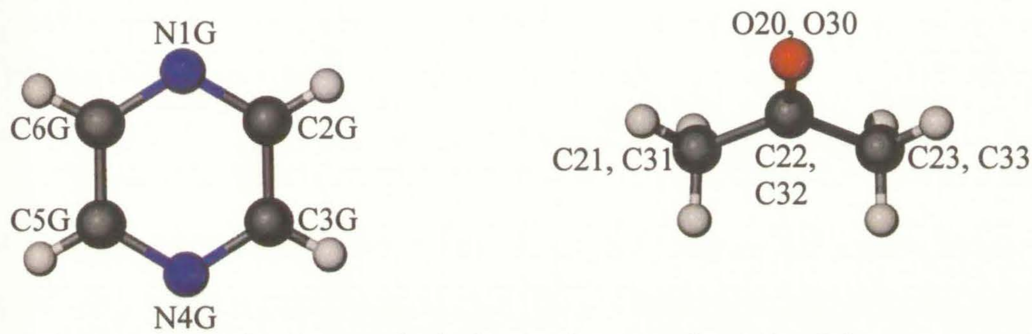
Rysunek 21. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), rzut z boku kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego ze wskazaniem oddziaływań C–H···π oraz N–H···π (3), fragment upakowania wraz z wiązaniami wodorowymi (4).

Tabela 8. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER006	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{44} H_{59.92} N_2 O_{10}$	
Masa cząsteczkowa	776.86	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	P -1	
Parametry komórki elementarnej	a = 11.3970(1) Å	α = 68.858(1)°
	b = 12.5358(2) Å	β = 71.539(1)°
	c = 16.1877(3) Å	γ = 84.211(1)°
Objętość komórki elementarnej	2045.84(5) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1.261 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.089 mm^{-1}	
F(000)	836	
Wielkość kryształu	0.20 x 0.20 x 0.10 mm^3	
Zakres kąta Θ	1.88 - 22.72°	
Zakres wskaźników hkl	-12<=h<=12 , -13<=k<=13 , -17<=l<=17	
Liczba refleksów zmierzonych	10764	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	5493 [$R_{(int)}$ = 0.0223]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	5493 / 3 / 543	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.052	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0498, wR = 0.1331	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0593, wR = 0.1388	
Współczynnik ekstynkcji	0.0109(19)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.644 i -0.476 $eÅ^{-3}$	

3.8 *Struktura 7 – C-metylorezorcynaren • Pirazyna • 2(Aceton)*

Kryształy związku otrzymano metodą dyfuzji roztworów. W procesie dyfuzji zastosowano roztwór rezorcynarenu w acetonie oraz roztwór pirazyny w wodzie. W ciągu tygodnia powstają płaskie, bezbarwne kryształy. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 9. Numeracja pozostałych cząsteczek obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

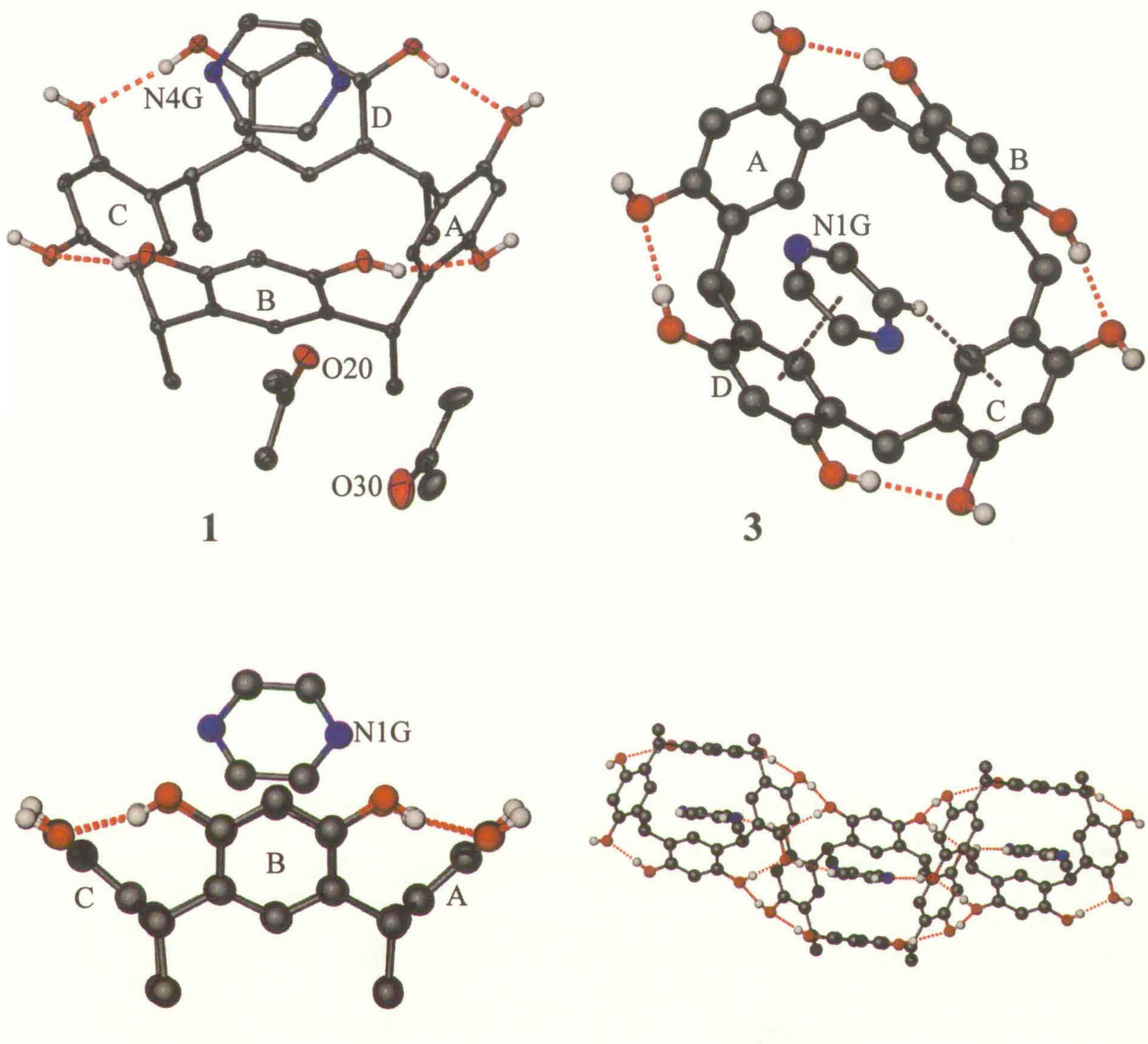


Rysunek 22. Numeracja atomów w cząsteczkach pirazyny i acetonu obecnych w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetrametylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=137.81(5)°, Ψ_B=108.38(6)°, Ψ_C=138.51(5)°, Ψ_D=116.84(5)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi tylko 2.104 co wskazuje bardzo małe odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem nieznacznego skręcenia molekuły gospodarza. Wewnątrz luki makrocyklicznej znajduje się inkludowana cząsteczka pirazyny. Molekuła gościa jest ułożona skośnie wewnątrz luki makrocyklicznej. Kąt utworzony pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a płaszczyzną opartą na niewodorowych atomach pirazyny wynosi 61.26(5)°. Cząsteczka aminy jest lekko przesunięta z centrum luki w kierunku pierścienia fenylowego C z powodu obecności oddziaływania C–H···π z elektronami pierścienia fenylowego receptora. Pierścień pirazyny oraz pierścień fenylowy D rezorcynarenu są prawie równoległe. Kąt dwuścienny rozpatrywanymi płaszczyznami pierścieni wynosi 2.22(6)°. Parametry geometryczne kontaktu wskazują na obecność oddziaływania π···π. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest na rysunku 23.

W strukturze krystalicznej związku TMR • Pirazyna • 2(Aceton) obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu są obecne cztery wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami hydroksylowymi

gospodarza. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą również cztery intermolekularne wiązania wodorowe z dwoma molekułami rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu. Cząsteczka pirazyny znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej bierze udział w tworzeniu dwóch wiązań wodorowych z tymi samymi cząsteczkami rezorcynarenu co receptor. Konsekwencją opisanego powyżej systemu wiązań jest powstawanie silnie pofałdowanych jednowymiarowych łańcuchów zbudowanych z cząstek kompleksu inkluzyjnego. Struktura fragmentu łańcucha wraz z systemem wiązań wodorowych przedstawiona jest rysunku 23. Wiązania wodorowe w strukturze krystalicznej obserwuje się tylko w obrębie łańcucha. Łańcuchy upakowując się w sieci krystalicznej w oddziałują między sobą poprzez niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a. Sposób upakowania łańcuchów w sieci krystalicznej powoduje utworzenie dodatkowych luk inkluzyjnych o właściwościach hydrofobowych, w których znajdują się pary cząsteczek acetonu. Molekuły acetonu zorientowane w przeciwnych kierunkach co wskazuje na oddziaływanie dipol–dipol. Odległość pomiędzy karbonylowymi atomami węgla wynosi 3.413 Å. Cząsteczki acetonu nie biorą udziału w tworzeniu systemu wiązań wodorowych.



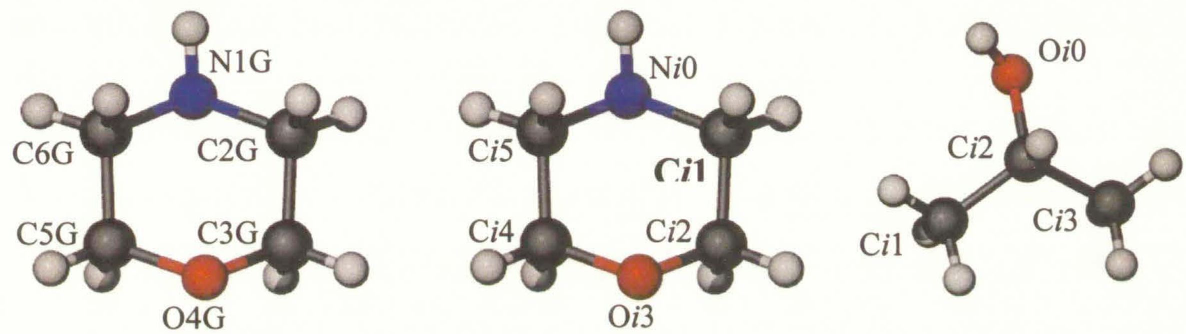
Rysunek 23. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), kompleksu inkluzyjnego rzut z boku (2), struktura kompleksu inkluzyjnego ze wskazaniem oddziaływań C–H···π i π···π (3), fragment struktury wraz z wiązaniami wodorowymi (4).

Tabela 9. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TMR004
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{42} H_{48} N_2 O_{10}$
Masa cząsteczkowa	740.82
Temperatura	100(2) K
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P\ 2_1/c$
Parametry komórki elementarnej	a = 17.0535(5) Å
	b = 16.8223(4) Å β = 94.4736(13)°
	c = 13.1968(3) Å
Objętość komórki elementarnej	3774.35(17) $Å^3$
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4
Gęstość obliczona	1.304 Mg/m^3
Współczynnik absorpcji	0.093 mm^{-1}
F(000)	1576
Wielkość kryształu	0.30 x 0.20 x 0.20 mm^3
Zakres kąta Θ	2.24 - 23.26°
Zakres wskaźników hkl	-18<=h<=18 , -18<=k<=18 , -14<=l<=14
Liczba refleksów zmierzonych	10597
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	5408 [$R_{(int)}$ = 0.0303]
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	5408 / 0 / 504
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.123
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0476, wR = 0.0987
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0658, wR = 0.1037
Współczynnik ekstynkcji	0.0045(4)
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.211 i -0.205 $eÅ^{-3}$

3.9 *Struktura 8 – C-etylorezorcynaren • Morfolina • 4(Morfolina) • 2(i-propanol)*

Kryształy związku otrzymano metodą mieszania roztworów. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był izopropanol. W ciągu dwóch dni powstają płaskie kryształy posiadające barwę różową. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 10. Numeracja cząsteczek morfoliny oraz i-propanolu obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.



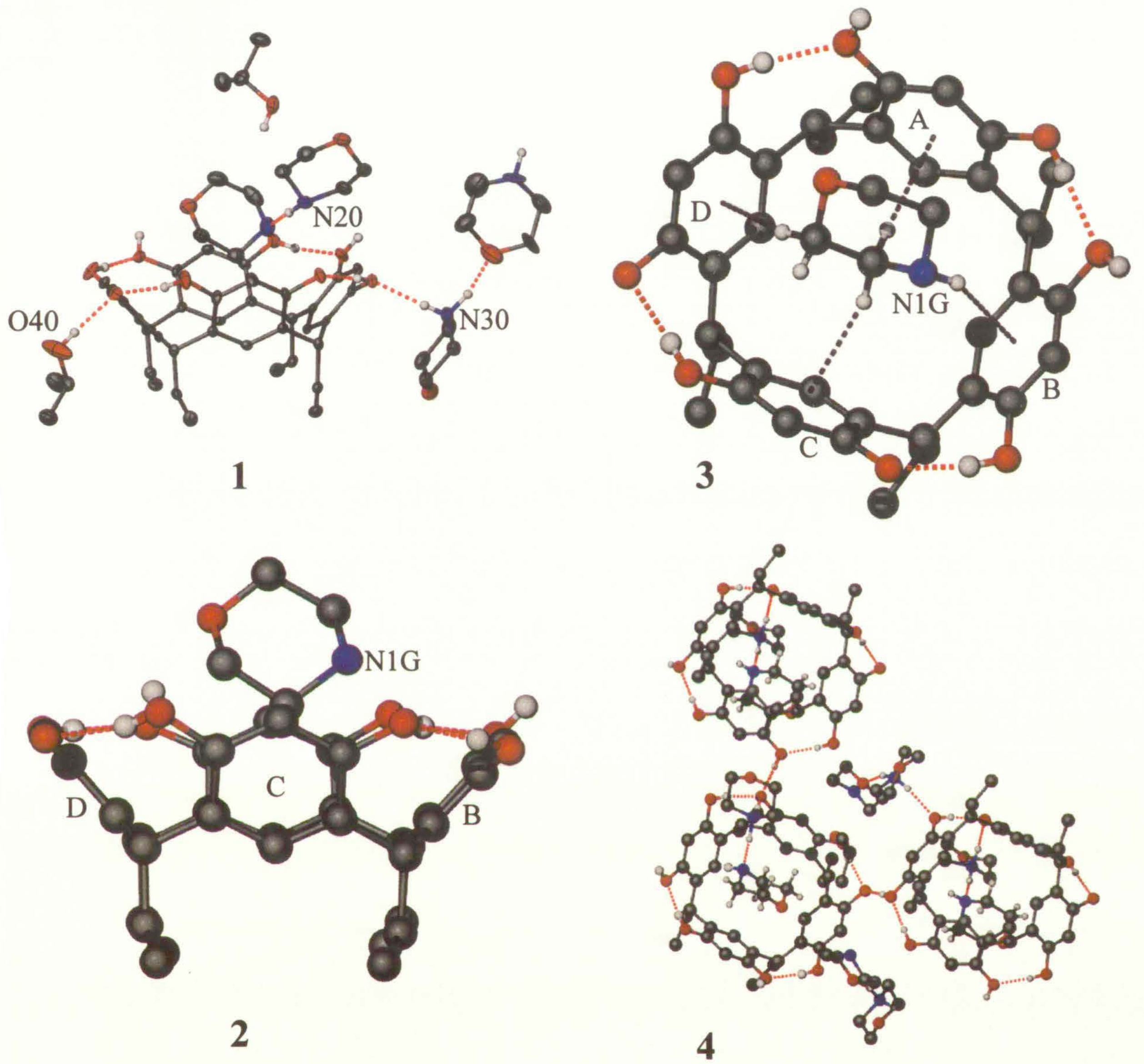
gdzie *i* = 2, 3, 5, 6 gdzie *i* = 4, 5, 6
dla poszczególnych cząsteczek morfoliny i *i*-propanolu

Rysunek 24. Numeracja atomów w cząsteczce gościa, pozostałych cząsteczkach morfoliny oraz *i*-propanolu obecnych w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=122.78(9)°, Ψ_B=132.27(7)°, Ψ_C=114.04(10)°, Ψ_D=131.80(7)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 529.345 co wskazuje na małe odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem małego skręcenia molekuły gospodarza. W luce makrocyklicznej znajduje się inkludowana cząsteczka morfoliny. Pofałdowana molekuła gościa jest ułożona skośnie wewnątrz luki makrocyklicznej. Cząsteczka morfoliny jest prawie równoległa do pierścienia fenylowego A. Kąty utworzone pomiędzy płaszczyzną opartą na niewodorowych atomach morfoliny a płaszczyzną pierścienia fenylowego oraz płaszczyzną bazową makrocyklu A wynoszą odpowiednio 3.67(14)° i 55.45(12)°. Atomy wodoru inkludowanej wewnątrz luki makrocyklicznej cząsteczki gościa biorą udział tworzeniu oddziaływań z elektronami π wszystkich pierścieni fenylowych receptora. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest jako 3 na rysunku 25.

W strukturze krystalicznej związku TER • 3(Morfolina) • i-propanol • 2(Morfolina) /2(i-propanol) obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu

obecne są cztery wewnątrz-cząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami hydroksylowymi. W strukturze krystalicznej związku obserwuje się przeniesieni dwóch protonów z grup hydroksylowych receptora na atomy azotu dwóch, nieskompleksowanych cząsteczek morfoliny. W konsekwencji długości czterech z sześciu wiązań wodorowych w których biorą udział atomy tlenu receptora posiadające ładunek ujemny uległy skróceniu. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą również cztery intermolekularne wiązania wodorowe cząsteczkami rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu. Obecne w strukturze nieskompleksowane cząsteczki morfoliny, rozpuszczalnika oraz kompleksu inkluzyjnego biorą udział w tworzeniu skomplikowanego systemu wiązań wodorowych. Fragment upakowania przedstawiający cząsteczki kompleksu inkluzyjnego, morfoliny oraz rozpuszczalnika wraz z układem wiązań wodorowych jest przedstawiony na rysunku 25. Atomy tlenu trzech cząsteczek morfoliny nie biorą udziału w tworzeniu wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe utworzone pomiędzy naprzemiennie zorientowanymi cząsteczkami rezorcynarenu są odpowiedzialne za organizację molekuł w dwuwymiarowe warstwy posiadające w swojej strukturze wnęki, w których znajdują się cząsteczki morfoliny jak również rozpuszczalnika. Jedna z cząsteczek morfoliny znajdująca się we wnękach zajmuje daną pozycję z obsadzeniem 80% zamiennie z cząsteczką rozpuszczalnika o obsadzeniu 33% (nieporządek substytucyjny). Ponadto upakowanie warstw w krysztale prowadzi do powstania hydrofobowych luk inkluzyjnych, w których znajduje się cząsteczka izopropanolu o obsadzeniu 67% lub cząsteczka morfoliny o obsadzeniu 33% (drugi nieporządek substytucyjny). Grupy alkilowe cząsteczek tworzących warstwy skierowane są w kierunku zewnętrznym. Natomiast w przypadku morfoliny są to fragmenty cząsteczek zawierające atomy tlenu. Warstwy upakowując się w sieci krystalicznej oddziałują pomiędzy sobą poprzez niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a oraz oddziaływania C−H···O grup alkilowych z atomem tlenu morfoliny. Ogólna warstwowa struktura upakowania molekuł w krysztale jest analogiczna do przedstawionych we wcześniejszych przypadkach lecz orientacja oraz udział morfoliny w tworzeniu słabych międzywarstwowych wiązań wodorowych powoduje że hydrofobowość dwuwymiarowego obszaru jest w tym przypadku zakłócona.



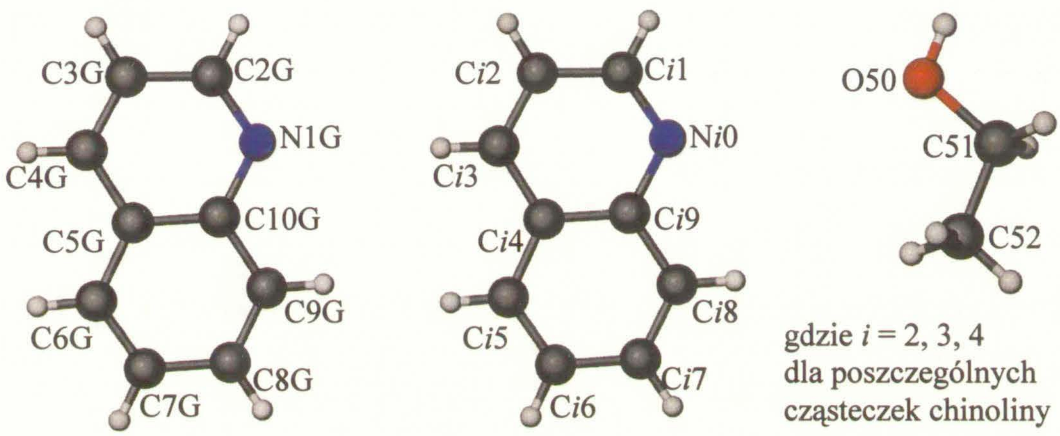
Rysunek 25. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), kompleks inkluzyjny widok z boku (2), struktura kompleksu inkluzyjnego ze wskazaniem oddziaływań C−H···π oraz N−H···π (3), fragment upakowania molekuł w sieci krystalicznej wraz z systemem wiązań wodorowych (4).

Tabela 10. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER012	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{57.86}$ $H_{87.44}$ $N_{3.86}$ O_{14}	
Masa cząsteczkowa	1061.18	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	P 2_1/c	
Parametry komórki elementarnej	a = 15.3702(5) Å	
	b = 23.4105(9) Å	β = 132.988(2)°
	c = 21.8005(5) Å	
Objętość komórki elementarnej	5738.1(3) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4	
Gęstość obliczona	1.228 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.087 mm^{-1}	
F(000)	2295	
Wielkość kryształu	0.35 x 0.30 x 0.25 mm^3	
Zakres kąta Θ	1.55 - 20.82°	
Zakres wskaźników hkl	-15<=h<=15 , -14<=k<=23 , -21<=l<=21	
Liczba refleksów zmierzonych	9509	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	5950 [$R_{(int)}$ = 0.0164]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	5950 / 45 / 754	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.148	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0575, wR = 0.1171	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0625, wR = 0.1192	
Współczynnik ekstynkcji	0.0046(4)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.536 i -0.400 $eÅ^{-3}$	

3.10 Struktura 9 – C-metylorezorcynaren • 4(Chinolina) • Etanol

Kryształy związku otrzymano metodą mieszania roztworów. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był etanol. W ciągu doby powstają prostopadłościenne kryształy posiadające barwę jasno żółtą. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 11. Numeracja cząsteczek chinoliny oraz etanolu obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

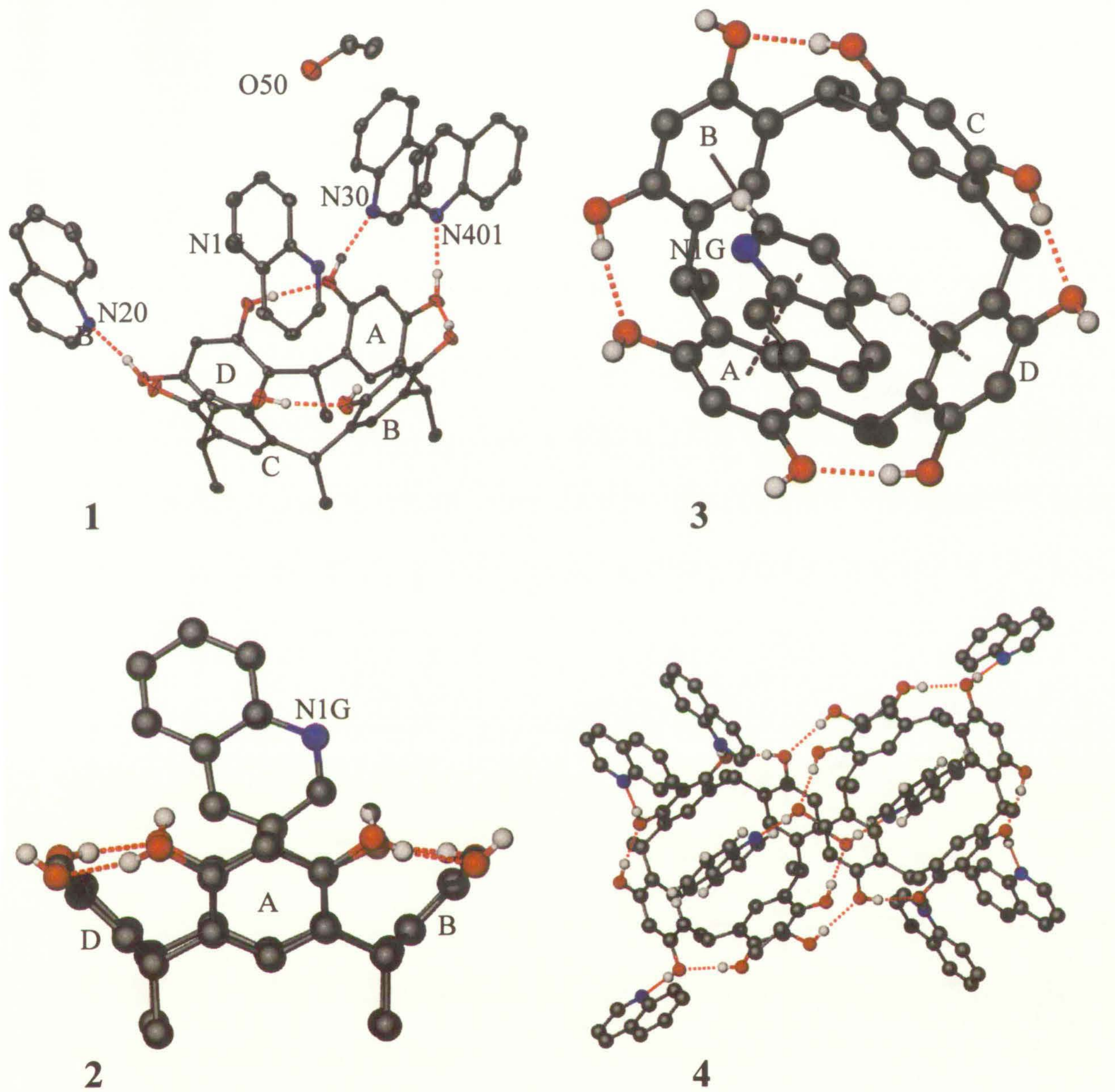


Rysunek 26. Numeracja atomów w cząsteczce gościa, pozostałych cząsteczkach chinoliny oraz cząsteczce etanolu obecnych w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetrametylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=120.31(4)°, Ψ_B=134.58(4)°, Ψ_C=115.30(4)°, Ψ_D=134.43(4)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 2297.761 co wskazuje na duże odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem skręcenia molekuły gospodarza. W luce makrocyklu znajduje się inkludowana cząsteczka chinoliny. Płaska molekuła gościa jest ułożona skośnie wewnątrz luki makrocyklicznej. Cząsteczka chinoliny pochylona jest w kierunku pierścieni fenylowych A i D. Kąty utworzone pomiędzy płaszczyzną opartą na niewodorowych atomach chinoliny a płaszczyzną bazową makrocyklu oraz płaszczyzną pierścienia fenylowego A wynoszą odpowiednio 66.29(3)° oraz 6.62(4)°. Inkludowana wewnątrz luki makrocyklicznej cząsteczka gościa bierze udział w tworzeniu dwóch oddziaływań C–H···π z elektronami pierścieni fenylowych receptora. Fragment cząsteczki gościa znajdujący się w luce makrocyklicznej receptora bierze udział w tworzeniu słabego oddziaływania π···π pomiędzy zdelokalizowanymi elektronami π pierścieni

aromatycznych. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest na rysunku 27.

W strukturze krystalicznej związku TMR • 4(Chinolina) • EtOH obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu obecne są cztery wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami hydroksylowymi receptora. Grupy hydroksylowe gospodarza tworzą również wiązania wodorowe z czterema cząsteczkami chinoliny oraz cząsteczką rozpuszczalnika znajdującymi się w pobliżu. Jedna z cząsteczek chinoliny zajmuje dwie pozycje o obsadzeniu 81.5% (N401) oraz 18.5% (N402). Dwie cząsteczki rezorcynarenu znajdujące się w obok siebie tworzą wiązania wodorowe z cząsteczkami chinoliny znajdującymi się w luce makrocyklicznej sąsiada. Rozpatrywany powyżej system wiązań wodorowych powoduje utworzenie dimerycznych agregatu cząsteczkowych złożonych z dwóch cząsteczek kompleksu inkluzyjnego, sześciu cząsteczek chinoliny oraz dwóch cząsteczek etanolu. Struktura agregatu przedstawiona jest graficznie na rysunku 27. Agregaty upakowując się w sieci krystalicznej oddziałują miedzy sobą poprzez oddziaływania $\pi \cdots \pi$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi chinoliny, szereg oddziaływań C−H$\cdots\pi$ oraz niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a.



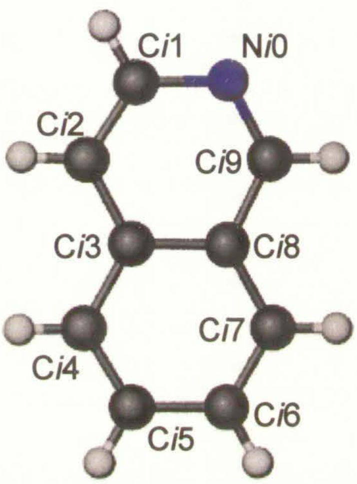
Rysunek 27. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), kompleks inkluzyjny widok z boku (2), struktura kompleksu inkluzyjnego wraz z oddziaływaniami C–H···π oraz π···π (3), fragment dimerycznego agregatu z wyszczególnieniem wiązań wodorowych (4).

Tabela 11. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TMR003
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{70} H_{64.70} N_4 O_9$
Masa cząsteczkowa	1105.96
Temperatura	100(2) K
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P 2_1/c$
Parametry komórki elementarnej	a = 17.5883(3) Å
	b = 15.7298(3) Å β = 105.5776(9)°
	c = 21.5310(3) Å
Objętość komórki elementarnej	5737.97(17) $Å^3$
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4
Gęstość obliczona	1.280 Mg/m^3
Współczynnik absorpcji	0.085 mm^{-1}
F(000)	2339
Wielkość kryształu	0.20 x 0.20 x 0.10 mm^3
Zakres kąta Θ	2.17 - 24.11°
Zakres wskaźników hkl	-20<=h<=20 , -18<=k<=15 , -24<=l<=24
Liczba refleksów zmierzonych	15013
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	8957 [$R_{(int)}$ = 0.0245]
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	8957 / 25 / 795
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.065
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0429, wR = 0.0864
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0602, wR = 0.0915
Współczynnik ekstynkcji	0.0034(3)
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.260 i -0.200 $eÅ^{-3}$

3.11 Struktura 10 – C-metylorezorcynaren • 4(Izochinolina)

Kryształy związku otrzymano metodą odparowania rozpuszczalnika. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był etanol. W ciągu trzech tygodni powstają prostopadłościenne kryształy posiadające barwę ciemnożółtą. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 12. Numeracja cząsteczek izochinoliny obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.



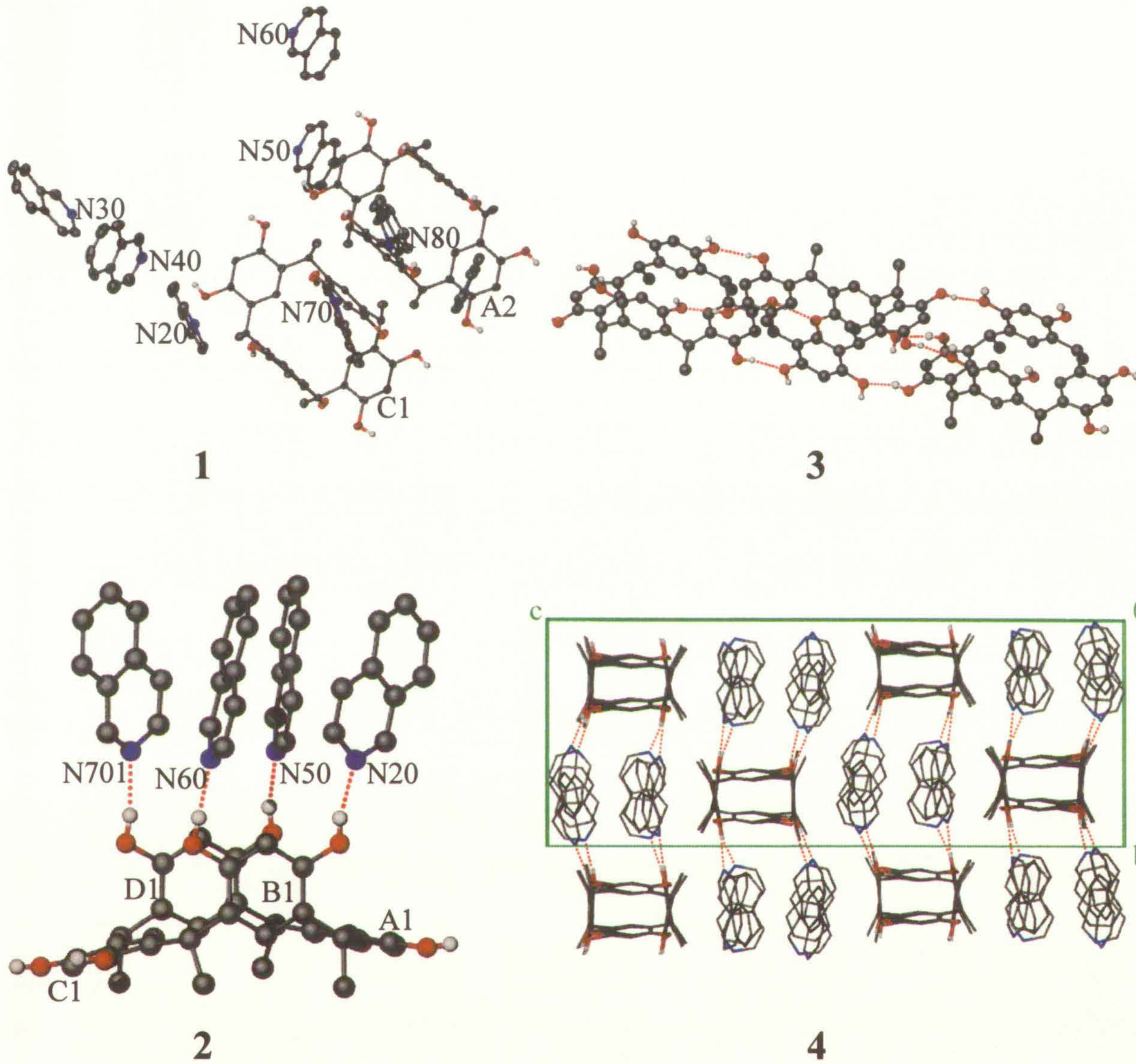
gdzie *i* = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 dla poszczególnych cząsteczek izochinoliny

Rysunek 28. Numeracja atomów w cząsteczkach izochinoliny obecnych w jednostce asymetrycznej.

Struktura krystaliczna kompleksu wykazuje hipercentrosymetryczność tzn. w strukturze obserwuje się niekrystalograficzny środek symetrii. Jego położenie nie jest dokładnie zdefiniowane z powodu zbyt dużych odchyleń położenia cząsteczek z pozycji symetrycznie równoważnych (głównie izochinoliny). Z tego też powodu w strukturze obserwuje się dwie cząsteczki rezorcynarenu oraz aż osiem cząsteczek izochinoliny jednostce asymetrycznej komórki. Obydwie molekuły tetrametylorezorcynarenu w strukturze krystalicznej posiadają konformację łódkową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_{A1}=191.87(7)°, Ψ_{B1}=89.98(7)°, Ψ_{C1}=184.84(7)°, Ψ_{D1}=82.86(7)° dla pierwszej molekuły oraz Ψ_{A2}=192.36(7)°, Ψ_{B2}=85.41(7)°, Ψ_{C2}=195.24(7)°, Ψ_{D2}=84.65(7)° dla drugiej molekuły. Sumy $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej poszczególnych cząsteczek rezorcynarenu wynoszą odpowiednio 3363.903 oraz 3296.961 co wskazuje bardzo duże odchylenia atomów składowych od tych płaszczyzn będące rezultatem poważnego skręcenia molekuł rezorcynarenowych. Każda cząsteczka rezorcynarenu tworzy wiązania wodorowe z czterema cząsteczkami izochinoliny Struktura przykładowego agregatu TMR • 4(Izochinolina) jest przedstawiona na rysunku 29.

Dwie cząsteczki izochinoliny zajmują po dwie pozycje z obsadzeniami odpowiednio 75% (N701) i 25% (N702) oraz 52% (N801) i 48% (N802).

Cząsteczki rezorcynarenu tworzą po dwie pary intermolekularnych wiązań wodorowych z dwoma sąsiednimi cząsteczkami rezorcynarenu. Równoległe pierścienie fenylowe tworzą kontakty pomiędzy częściowo nakładającymi się zdelokalizowanymi chmurami elektronów π. Wiązania wodorowe oraz oddziaływania π···π prowadzą do powstania łańcuchów rezorcynarenowych o strukturze przedstawionej na rysunku 29. Łańcuchy rezorcynarenowe razem z połączonymi wiązaniem wodorowym cząsteczkami izochinoliny upakowane są w sieci krystalicznej w oparciu o dużą liczbę słabych wiązań wodorowych C−H···O, oddziaływań typu C−H···π jak również π···π oraz niespecyficznych oddziaływaniach van der Waals'a.



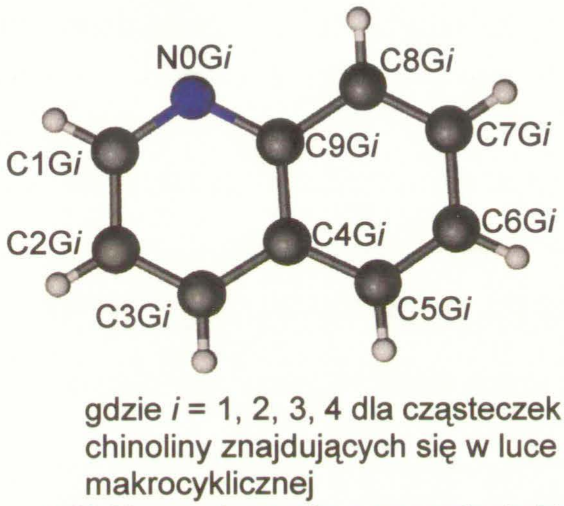
Rysunek 29. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), molekuła rezorcynarenu wraz z czterema cząsteczkami izochinoliny wraz z wiązaniami wodorowymi (2) struktura łańcucha rezorcynarenowego (3) oraz upakowanie molekuł w krysztale w rzucie zgodnie z osią krystalograficzną *a* (4).

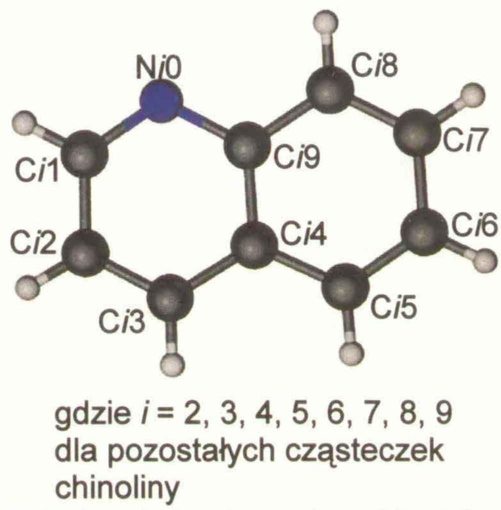
Tabela 12. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TMR006	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{68} H_{59.15} N_4 O_8$	
Masa cząsteczkowa	1060.34	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	$P\ 2_1/c$	
Parametry komórki elementarnej	a = 20.8273(2) Å	
	b = 14.3430(1) Å	β = 105.8077(4)°
	c = 37.8203(5) Å	
Objętość komórki elementarnej	10870.63(19) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	8	
Gęstość obliczona	1.296 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.085 mm^{-1}	
F(000)	4473	
Wielkość kryształu	0.3 x 0.1 x 0.1 mm^3	
Zakres kąta Θ	2.22 - 23.24°	
Zakres wskaźników hkl	-23<=h<=23 , -15<=k<=0 , -41<=l<=41	
Liczba refleksów zmierzonych	30085	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	15467 [$R_{(int)}$ = 0.0896]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	15467 / 150 / 1598	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.054	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0625, wR = 0.1487	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.1140, wR = 0.1671	
Współczynnik ekstynkcji	0.0006(2)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.590 i -0.323 $eÅ^{-3}$	

3.12 Struktura 11 – C-metylorezorcynaren • 6(Chinolina)

Kryształy otrzymano metodą odparowania rozpuszczalnika. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był etanol. W ciągu trzech tygodni powstają prostopadłościenne kryształy posiadające jasnożółtą barwę . Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 13. Numeracja cząsteczek chinoliny obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.





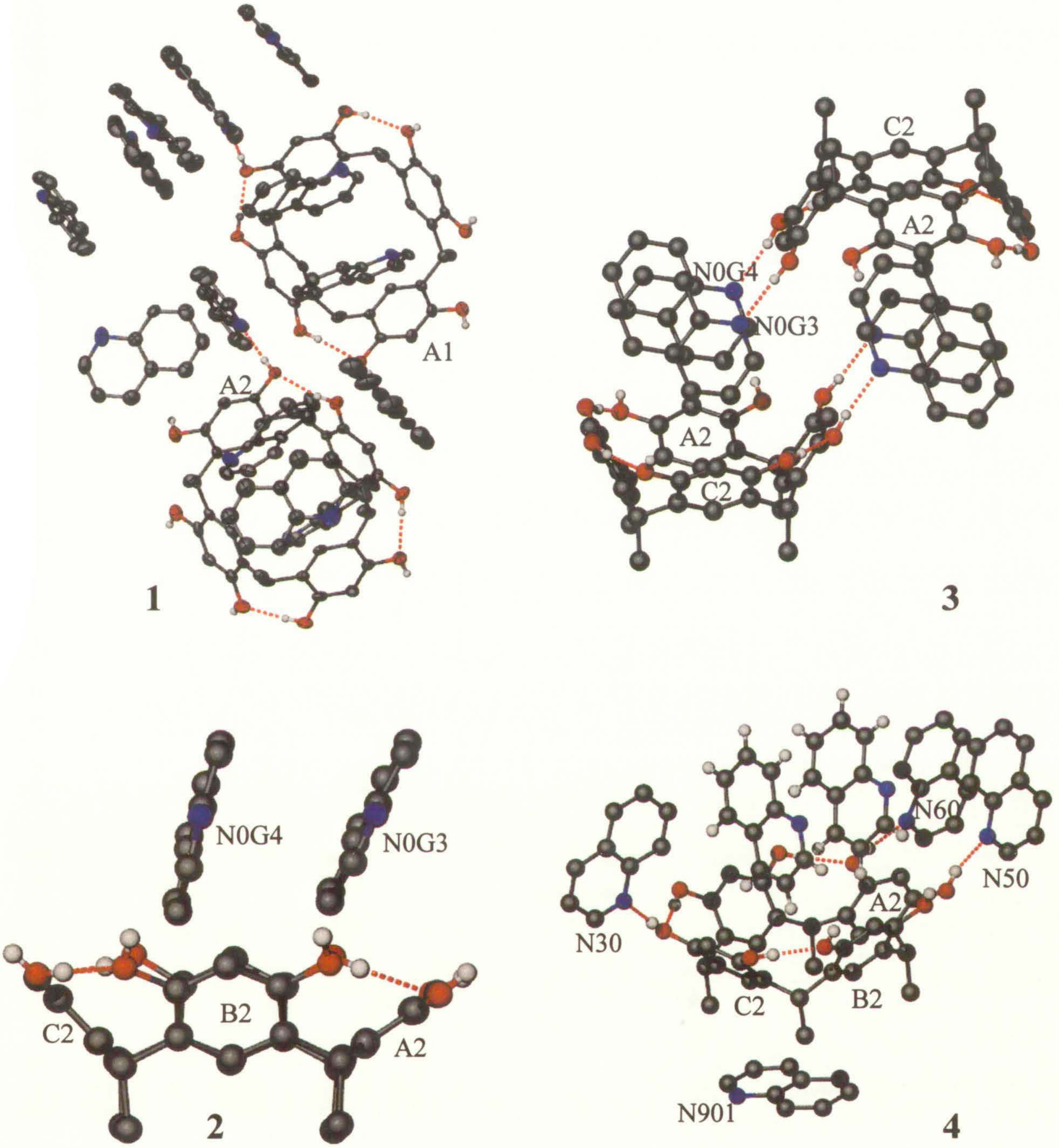
Rysunek 30. Numeracja atomów w cząsteczkach chinoliny znajdujących się w luce makrocyklicznej cząsteczek rezorcynarenu oraz pozostałych molekuł chinoliny obecnych w jednostce asymetrycznej.

W jednostce asymetrycznej komórki obserwuje się dwie cząsteczki rezorcynarenu oraz aż dwanaście cząsteczek chinoliny. W strukturze można wyodrębnić dwie grupy składające się z molekuły rezorcynarenu oraz sześciu cząsteczek chinoliny. Struktura takiej jednostki przedstawiona jest graficznie na rysunku 31. Struktura krystaliczna pierwszej grupy tj. zawierającej cząsteczkę receptora oznaczoną jako 1 jest omówiona poniżej. Cząsteczka tetrametylorezorcynarenu posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_{A1}=145.16(10)°, Ψ_{B1}=117.78(10)°, Ψ_{C1}=131.86(10)°, Ψ_{D1}=125.99(10)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej cząsteczki rezorcynarenu wynosi 803.396 co wskazuje na niewielkie odchylenia atomów składowych od tych płaszczyzn będące rezultatem niewielkiego skręcenia molekuły rezorcynarenu. W cząsteczce gospodarza obserwuje się trzy wewnątrz cząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone przez grupy hydroksylowe. Grupy hydroksylowe molekuły rezorcynarenu są także donorami w pięciu wiązaniach wodorowych z cząsteczkami chinoliny. Wewnątrz luki makrocyklicznej znajdują się dwie,

skośnie ułożone cząsteczki chinoliny. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową a płaszczyznami opartymi na niewodorowych atomach cząsteczek gości wynoszą odpowiednio 67.62(7)° oraz 81.51(8)°. Obie cząsteczki gości są wglądem siebie prawie równoległe, wartość kąta dwuściennego wynosi 15.44(8)°. Odległości miedzy naprzeciwległymi sześcioczłonowymi pierścieniami cząsteczek chinoliny wynoszące odpowiednio 3.779(3) oraz 3.968(3) wskazują na obecność oddziaływania $\pi\cdots\pi$ pomiędzy zdelokalizowaną chmurą elektronów π pierścieni aromatycznych obejmujących całe cząsteczki gościa. Para cząsteczek gościa jest położona bardzo płytko wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. W strukturze kompleksu inkluzyjnego obserwuje się tylko jedno oddziaływanie C−H···O jednej z cząsteczek pary gości z atomem tlenu grupy hydroksylowej receptora. Cząsteczki chinoliny będące składnikiem kompleksu inkluzyjnego biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych z sąsiednią molekułą rezorcynarenu. W konsekwencji powstaje dimeryczny, centrosymetryczny agregat zbudowany z dwóch cząsteczek kompleksu inkluzyjnego. Graficzna prezentacja struktury dimeru przedstawiona na rysunku 31. Po stronie grup metylowych rezorcynarenu znajduje się cząsteczka chinoliny, która będąc prostopadle ustawiona względem grup alkilowych receptora nie bierze udziału w tworzeniu systemu wiązań wodorowych.

Analogiczną budowę strukturalną posiada druga grupa cząsteczek. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_{A2}=145.63(9)°, Ψ_{B2}=126.47(11)°, Ψ_{C2}=133.29(10)°, Ψ_{D2}=116.38(10)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej cząsteczki rezorcynarenu wynosi 532.360. Kąt pomiędzy płaszczyzną bazową a płaszczyznami opartymi na niewodorowych atomach cząsteczek gości wynosi odpowiednio 62.27(8)° oraz 74.70(9)°. Wartość kąta dwuściennego wynosi 12.52(10)°. W tym przypadku również obserwuje się oddziaływanie $\pi\cdots\pi$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi chinoliny. Prostopadła cząsteczka chinoliny znajdująca się po stronie grup alkilowych receptora zajmuje dwie pozycje z obsadzeniem 64% (N901) i 36% (N902). Jednostki organizacyjne wykazują znaczne różnice w strukturze. Nachylenie cząsteczek gościa w przypadku drugiej jednostki jest większe. Nie obserwuje się również oddziaływań pary cząsteczek chinoliny z receptorem. Analizowane grupy cząsteczek wykazują znaczne różnice w orientacji niektórych molekuł chinoliny względem cząsteczek rezorcynarenu wobec czego nie obserwuje się hipercentrosymetryczności struktury.

Jednostki organizacyjne upakowują się w sieci krystalicznej w oparciu o szereg oddziaływań C−H···O, C−H···N, $\pi\cdots\pi$ pomiędzy cząsteczkami składowymi agregatów oraz oddziaływania van der Waals'a.



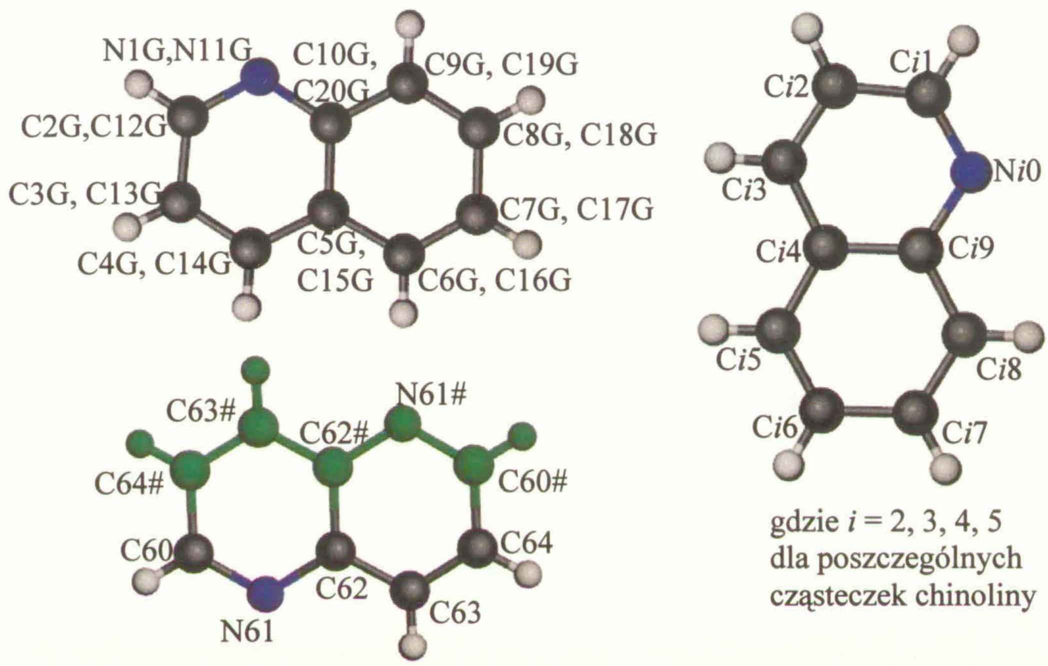
Rysunek 31. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku kompleksu inkluzyjnego (2), dimeryczna struktura agregatów kompleksów rezorcynarenowych (3) oraz struktura rozdzielnej grupy cząsteczek (4).

Tabela 13. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TMR007_3	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{172}H_{141}N_{12}O_{16}$	
Masa cząsteczkowa	2631.97	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71070 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	P-1	
Parametry komórki elementarnej	a = 11.7042(3) Å	α = 81.5110(14)°
	b = 22.7730(5) Å	β = 87.6239(12)°
	c = 25.5435(6) Å	γ = 89.6612(13)°
Objętość komórki elementarnej	6728.0(3) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1.299 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.084 mm^{-1}	
F(000)	2770	
Wielkość kryształu	0.1 x 0.1 x 0.1 mm^3	
Zakres kąta Θ	1.61 - 21.26°	
Zakres wskaźników hkl	-11<=h<=11 , -23<=k<=23 , -26<=l<=26	
Liczba refleksów zmierzonych	29218	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	14923 [$R_{(int)}$ = 0.0379]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	14923 / 50 / 1816	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.006	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0794, wR = 0.2045	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.1119, wR = 0.2254	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.699 i -0.275 $eÅ^{-3}$	

3.13 Struktura 12 – C-etylorezorcynaren • 6.5(Chinolina)

Kryształy związku otrzymano metodą mieszania roztworów. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był etanol. W ciągu dwóch tygodni powstają bezbarwne, płaskie kryształy. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 14. Numeracja cząsteczek chinoliny obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

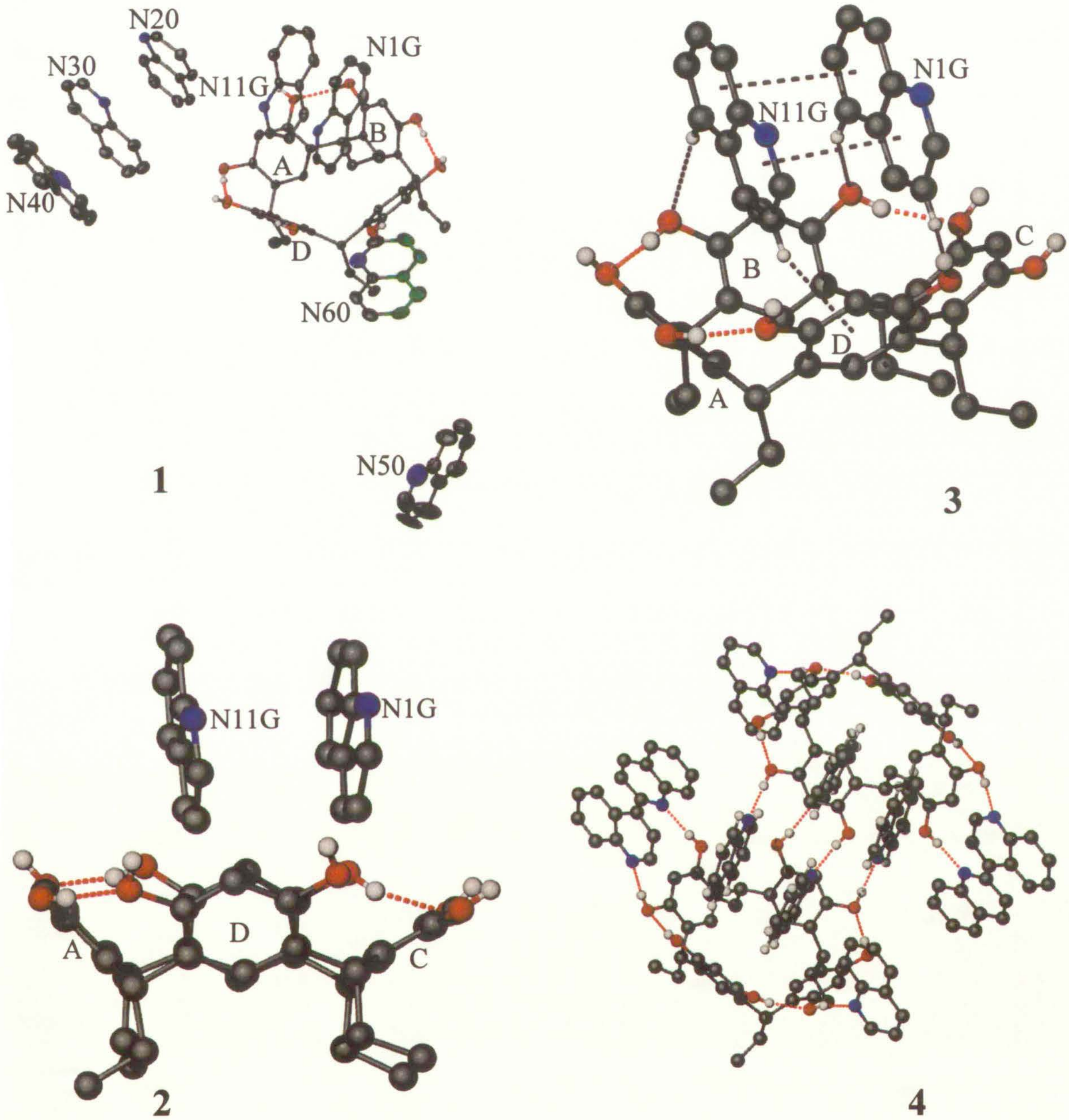


Rysunek 32. Numeracja atomów w cząsteczkach gościa oraz pozostałych cząsteczkach chinoliny oraz obecnych w jednostce asymetrycznej. Jedna z cząsteczek chinoliny jest położona na centrum symetrii. # oznacza symetryczne atomy w cząsteczce chinoliny.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=133.04(6)°, Ψ_B=115.44(7)°, Ψ_C=149.75(8)°, Ψ_D=127.94(8)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 7905.292 co wskazuje na duże odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem znacznego skręcenia cząsteczki gospodarza. W luce makrocyklu znajdują się inkludowane dwie cząsteczki chinoliny. Płaskie molekuły gościa ułożone są skośnie wewnątrz luki makrocyklicznej. Kąt utworzony pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a płaszczyzną opartą na niewodorowych atomach poszczególnych cząsteczek chinoliny wynosi odpowiednio 93.22(6)° oraz 88.23(6). Molekuły gościa znajdujące się wewnątrz luki makrocyklu są względem siebie prawie równoległe. Kąt między płaszczyznami poszczególnych cząsteczek wynosi 9.44(9)°. Odległości

miedzy naprzeciwległymi sześcioczłonowymi pierścieniami aromatycznymi chinoliny wynoszące 3.8560(18) Å oraz 3.844(2) Å wskazują na obecność oddziaływania π···π pomiędzy zdelokalizowanymi na całą cząsteczkę elektronami π. Inkludowana wewnątrz luki makrocyklicznej para cząsteczek gościa bierze udział w tworzeniu słabych oddziaływań typu C–H···O z atomami tlenu grup hydroksylowych oraz C–H···π z elektronami pierścieni fenylowych gospodarza. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest na rysunku 33.

W strukturze krystalicznej związku TER • 6.5(Chinolina) obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu obecne są trzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami hydroksylowymi. Cząsteczka gospodarza tworzy również pięć wiązań wodorowych z różnymi cząsteczkami chinoliny znajdującymi się w pobliżu. Cząsteczki gościa znajdujące się w luce receptora tworzą wiązania wodorowe z sąsiednią cząsteczką rezorcynarenu. Natomiast cząsteczki gościa inkludowane przez sąsiedni receptor tworzą wiązania wodorowe z rozpatrywaną cząsteczką gospodarza. W wyniku występowania opisanego powyżej systemu wiązań wodorowych cząsteczki kompleksów inkluzyjnych tworzą dimeryczne agregaty. Oprócz dwóch cząsteczek kompleksu inkluzyjnego w skład agregatu wchodzi również sześć cząsteczek chinoliny połączonych wiązaniami wodorowymi. Graficzna prezentacja struktury agregatu przedstawiona jest na rysunku 33. Agregaty upakowując się w sieci krystalicznej oddziałują miedzy sobą poprzez oddziaływania dużą liczbę oddziaływań C–H···O, C–H···π oraz π···π Upakowanie zagregowanych cząstek powoduje powstawanie w sieci krystalicznej dodatkowych luk inkluzyjnych posiadających właściwości hydrofobowe, w których znajdują się cząsteczki chinoliny. Budowa wnęk powoduje, że inkludowane w nich molekuły nie biorą udziału w tworzeniu systemu klasycznych wiązań wodorowych. Cząsteczka jedna z cząsteczek chinoliny jest nieuporządkowana z powodu położenia w pozycji szczególnej tj. środek symetrii.



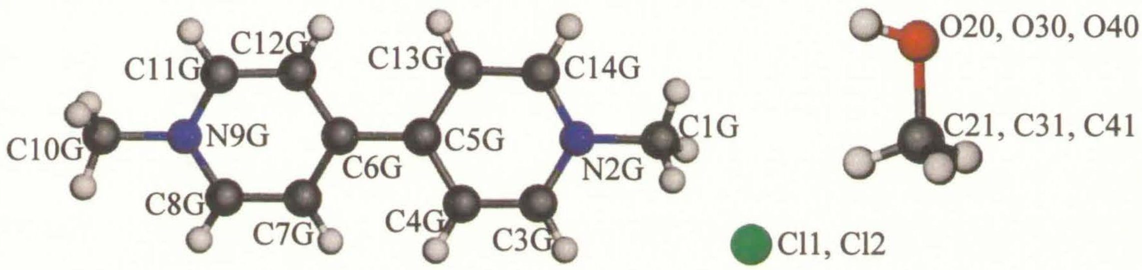
Rysunek 33. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego z wyszczególnieniem oddziaływań C−H···O oraz π···π (3), struktura dimerycznego agregatu cząsteczkowego ze wskazaniem wiązań wodorowych (4).

Tabela 14. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER011	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{94} H_{85} N_7 O_8$	
Masa cząsteczkowa	1440.69	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	P -1	
Parametry komórki elementarnej	a = 11.8143(2) Å	α = 83.1546(12)°
	b = 16.0869(5) Å	β = 77.289(2)°
	c = 20.6838(7) Å	γ = 77.605(2)°
Objętość komórki elementarnej	3734.65(18) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1.281 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.082 mm^{-1}	
F(000)	1524	
Wielkość kryształu	0.40 x 0.20 x 0.05 mm^3	
Zakres kąta Θ	2.32 - 20.80°	
Zakres wskaźników hkl	-11<=h<=11 , -16<=k<=16 , -20<=l<=20	
Liczba refleksów zmierzonych	15369	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	7769 [$R_{(int)}$ = 0.0272]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	7769 / 0 / 995	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.079	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0503, wR = 0.1284	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0704, wR = 0.1389	
Współczynnik ekstynkcji	0.0026(5)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	1.233 i -0.307 $eÅ^{-3}$	

3.14 Struktura 13 – C-etylorezorcynaren • Metylowiologen • 3(Metanol)

Kryształy kompleksu otrzymano metodą mieszania roztworów. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był metanol. W ciągu godziny powstają płytkowate kryształy posiadające jasnoczerwoną barwę. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 15. Numeracja cząsteczek metylowiologenu oraz metanolu obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

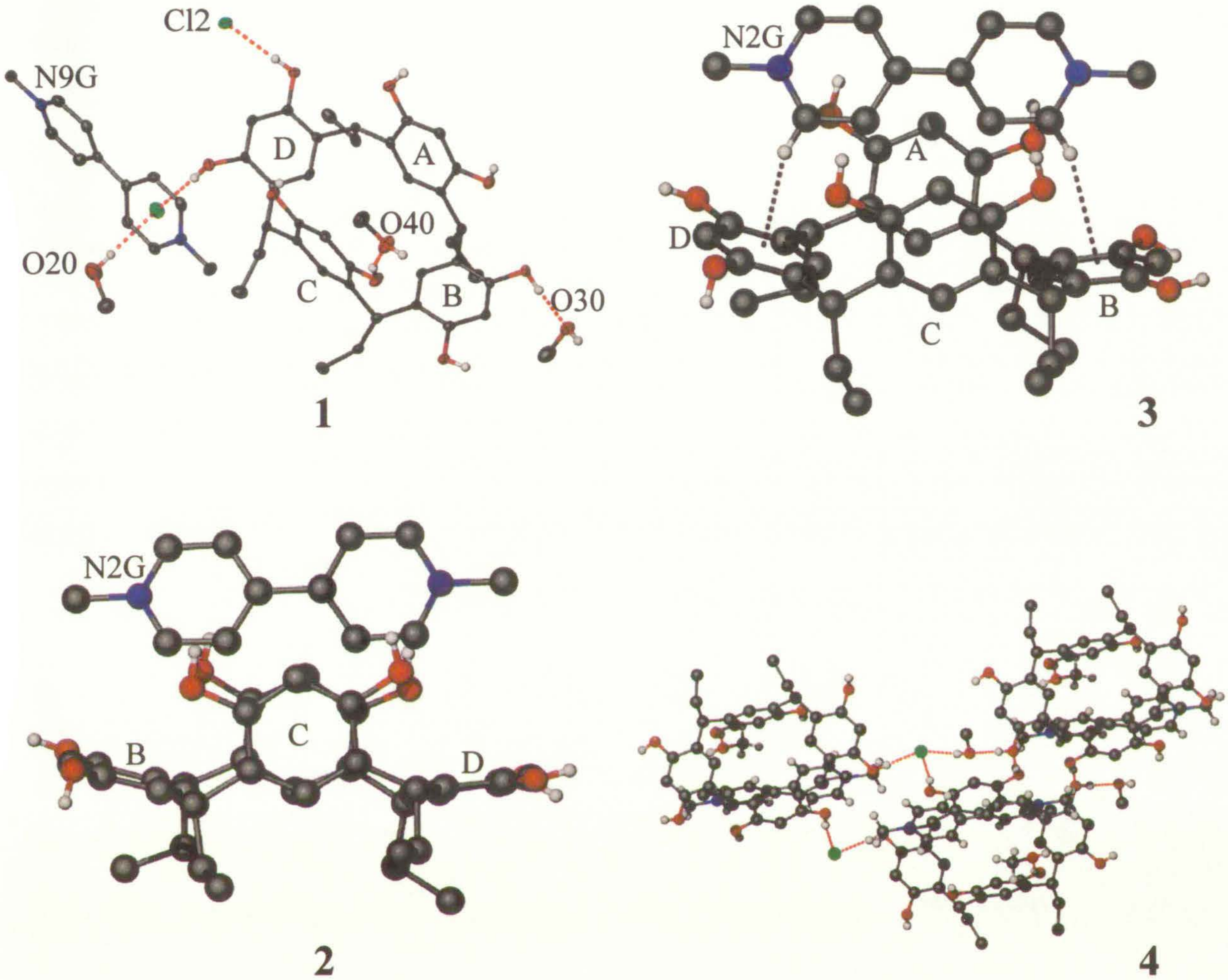


Rysunek 34. Numeracja atomów w cząsteczkach metylowiologenu i metanolu obecnych w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację łódkową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=103.90(7)°, Ψ_B=172.06(7)°, Ψ_C=98.94(8)°, Ψ_D=164.46(6)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 17921.273 co wskazuje na bardzo duże odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem bardzo silnego skręcenia molekuły gospodarza. Skręcenie cząsteczki rezorcynarenu jest przedstawione na rysunku 35. W luce makrocyklu znajduje się inkludowana cząsteczka metylowiologenu. Kąt pomiędzy płaszczyzną opartą na wszystkich niewodorowych atomach cząsteczki gościa a płaszczyzną bazową makrocyklu wynosi 82.54(5)°. Molekuła gościa znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej jest silnie zniekształcona (suma $(d/s)^2$ 44932.609). Kąt utworzony pomiędzy dwoma płaszczyznami opartymi na niewodorowych atomach jednostek N–metylo pirydynowych wynosi 23.34(9)°. Ponadto obserwuje się zgięcie osiowe cząsteczki metylowiologenu. Kąt pomiędzy dwoma prostymi opartymi na niewodorowych atomach poszczególnych jednostek N-metylo pirydynowych wynosi 2.26(10)°. Molekuła gościa jest przesunięta z centrum luki makrocyklicznej w kierunku pierścienia fenylowego D receptora. W strukturze kompleksu inkluzyjnego obserwuje się oddziaływania dwóch atomów wodoru

cząsteczki gościa z chmurą elektronową pierścieni fenylowych receptora. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest na rysunku 35.

W strukturze krystalicznej związku TER • Metylowiologen • 3(MeOH) obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą sześć intermolekularnych wiązań wodorowych z molekułami rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu. W strukturze receptora nie obserwuje się wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Dokładna analiza struktury krystalicznej ujawniła udział inkludowanej cząsteczki gościa w tworzeniu szeregu słabych oddziaływań C−H···O z cząsteczkami rezorcynarenu oraz C−H···Cl z anionami chlorkowymi znajdującymi się w pobliżu. Cząsteczki rezorcynarenu wraz z obecnymi w sieci krystalicznej anionami chlorkowymi oraz cząsteczkami rozpuszczalnika biorą udział w tworzeniu skomplikowanego systemu wiązań wodorowych. Fragment upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej wraz z obserwowanymi wiązaniami wodorowymi przedstawiony jest na rysunku 35. Występowanie złożonego systemu wiązań wodorowych prowadzi do utworzenia silnie pofałdowanych warstw, w których grupy alkilowe cząsteczek rezorcynarenu a także rozpuszczalnika skierowane są w kierunku zewnętrznym. W upakowaniu warstw w sieci krystalicznej obserwuje się występowanie wiązań wodorowych utworzonych pomiędzy cząsteczkami metanolu znajdującymi się w obszarze międzywarstwowym a jonami chlorkowymi jednej warstwy oraz cząsteczkami metanolu drugiej warstwy. W obszarze grup alkilowych obserwuje się pomiędzy warstwami niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a.



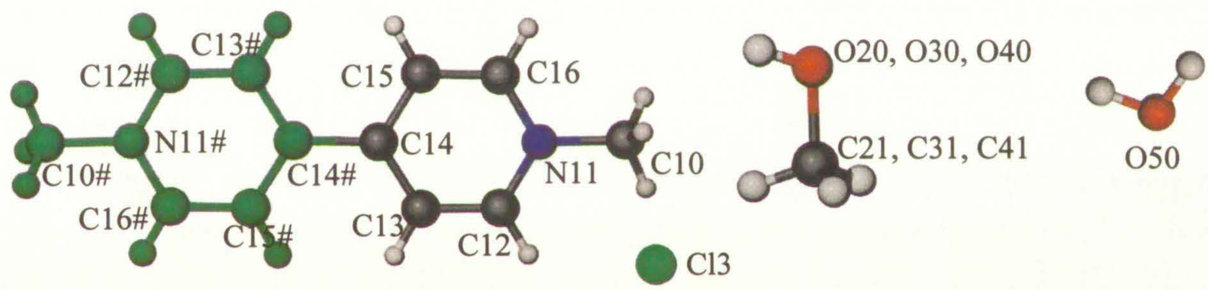
Rysunek 35. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego z wyszczególnieniem oddziaływań C–H···π (3), fragment upakowania wraz z systemem wiązań wodorowych (4).

Tabela 15. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER003	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{51} H_{66} Cl_2 N_2 O_{11}$	
Masa cząsteczkowa	953.96	
Temperatura	120(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	P -1	
Parametry komórki elementarnej	a = 11.4396(2) Å	α = 103.105(1)°
	b = 14.7397(3) Å	β = 97.057(1)°
	c = 15.5573(4) Å	γ = 109.331(1)°
Objętość komórki elementarnej	2354.29(9) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1.346 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.202 mm^{-1}	
F(000)	1016	
Wielkość kryształu	0.30 x 0.25 x 0.20 mm^3	
Zakres kąta Θ	1.38 - 23.26°	
Zakres wskaźników hkl	-12<=h<=12 , -16<=k<=16 , -17<=l<=17	
Liczba refleksów zmierzonych	13261	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	6747 [$R_{(int)}$ = 0.0421]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	6747 / 0 / 616	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.082	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0492, wR = 0.1022	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0704, wR = 0.1080	
Współczynnik ekstynkcji	0.0008(5)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.301 i -0.284 $eÅ^{-3}$	

3.15 *Struktura 14 – C-etylorezorcynaren • 1.5(Metylowiologen) • 3(Metanol) • Woda*

Kryształy kompleksu otrzymano metodą mieszania roztworów. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był metanol. Podczas procesu krystalizacji zastosowano pięciokrotny stechiometryczny nadmiar metylowiologenu względem rezorcynarenu. W ciągu godziny powstają płytkowate kryształy posiadające jasnoczerwoną barwę, które są związkiem opisanym w rozdziale 3.14. Podczas przechowywania kryształów obserwuje się ich powolny rozkład i pojawienie się bardzo ciemnych, karminowych, prostopadłościennych kryształów. Proces pełnej konwersji kryształów zachodzi w ciągu miesiąca. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 16. Numeracja inkludowanej przez rezorcynaren cząsteczki metylowiologenu przedstawiona na rysunku na stronie 93 natomiast numeracja pozostałych cząsteczek obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

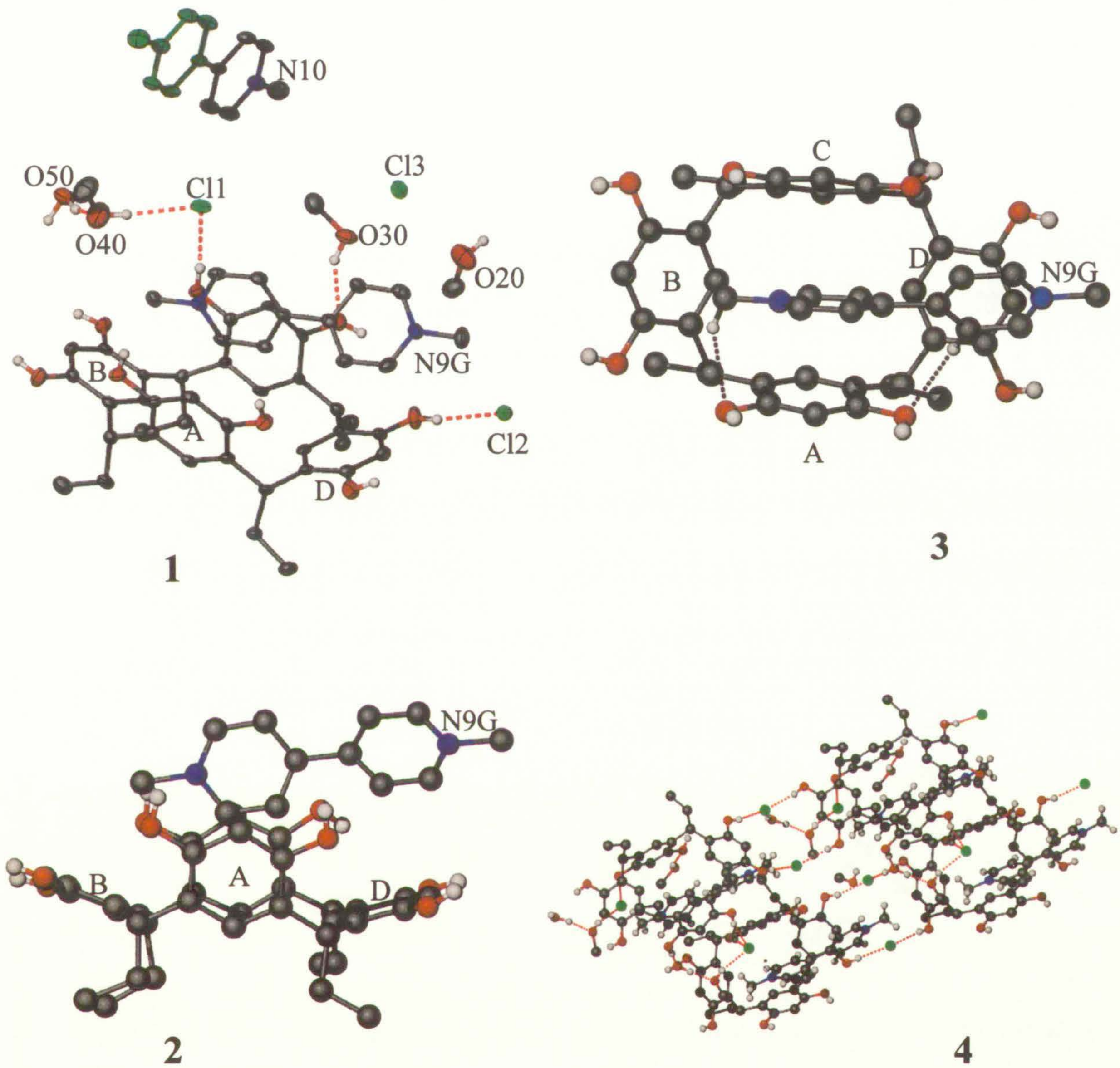


Rysunek 36. Numeracja atomów w cząsteczkach metylowiologenu, metanolu oraz wody obecnych w jednostce asymetrycznej. Kolor zielony atomów oraz # w nazwie oznacza symetryczny fragment cząsteczki metylowiologenu.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację łódkową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=104.79(9)°, Ψ_B=157.91(9)°, Ψ_C=102.08(11)°, Ψ_D=164.94(10)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 6409.453 co wskazuje na stosunkowo duże odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem skręcenia molekuły gospodarza. W luce makrocyklu znajduje się inkludowana cząsteczka metylowiologenu. Kąt pomiędzy płaszczyzną opartą na wszystkich niewodorowych atomach cząsteczki gościa a płaszczyzną bazową makrocyklu wynosi 71.56(12)°. Molekuła gościa znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej jest silnie zniekształcona (suma $(d/s)^2$ 64733.922). Kąt utworzony pomiędzy dwoma płaszczyznami opartymi na niewodorowych

atomach jednostek N–metylo pirydynowych wynosi 43.66(14)°. Ponadto cząsteczka metylowiologenu wykazuje zgięcie osiowe cząsteczki. Kąt pomiędzy dwoma prostymi opartymi na poszczególnych jednostkach N-metylo pirydynowych wynosi 6.81(23)°. Molekuła gościa nie jest przesunięta z centrum luki makrocyklicznej w kierunku pierścienia D. Przesunięcie jest tak duże, że pomiędzy pierścieniami fenylowymi A i C znajduje się praktycznie tylko jeden z pierścieni cząsteczki gościa. W strukturze kompleksu obserwuje się słabe oddziaływania C−H···O atomów wodoru gościa z atomami tlenu grup hydroksylowych cząsteczki receptora. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest na rysunku 37. Cząsteczka gościa bierze również udział w tworzeniu słabych wiązań wodorowych typu C−H···O z atomami tlenu cząsteczek rezorcynarenu oraz rozpuszczalnika znajdującymi się w sąsiedztwie.

W strukturze krystalicznej związku TER • 1.5(Metylowiologen) • 3(MeOH) • H_2O obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą sześć intermolekularnych wiązań wodorowych z sześcioma anionami chlorkowymi znajdującymi się w pobliżu. W strukturze krystalicznej receptora nie obserwuje się wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi. Aniony chlorkowe wraz z cząsteczkami metanolu, wody i rezorcynarenu biorą udział w tworzeniu złożonego systemu wiązań wodorowych. Fragment upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej wraz z systemem wiązań wodorowych przedstawiony jest na rysunku 37. W sieci krystalicznej znajduje się nieskompleksowana cząsteczka metylowiologenu tworząca oddziaływania C−H···Cl z anionami chlorkowymi oraz C−H···O z cząsteczkami rozpuszczalnika znajdującymi się w pobliżu. W konformacji nieskompleksowanej cząsteczki gościa nie obserwuje się skręcenia pierścieni N-metylo pirydynowych ani zniekształceń osiowych.



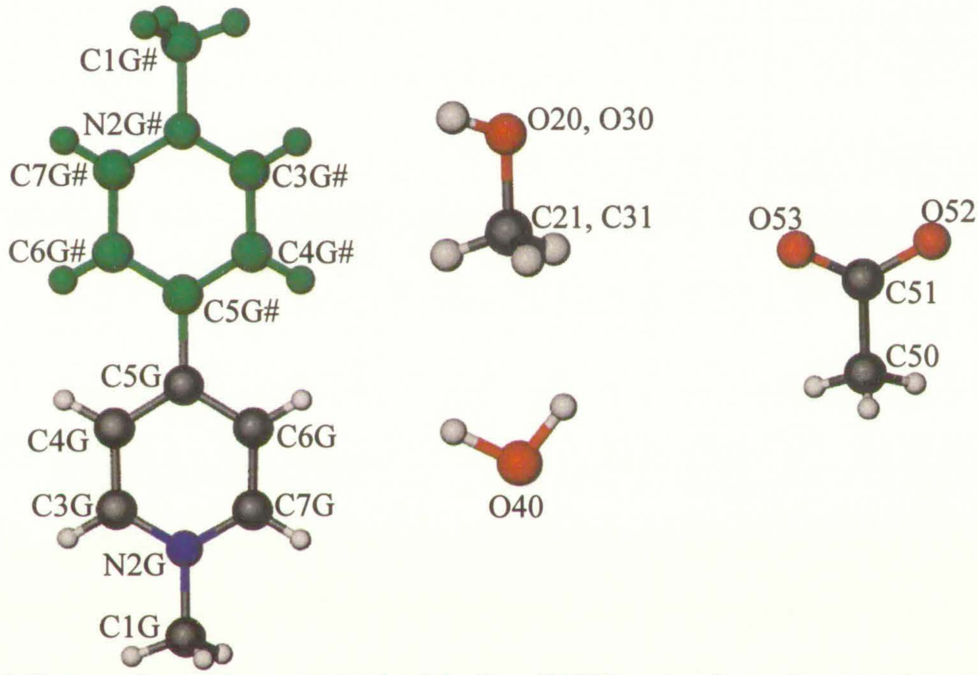
Rysunek 37. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego z wyszczególnieniem oddziaływań C–H···O (3), fragment upakowania ze wskazaniem wiązań wodorowych (4).

Tabela 16. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER002
Sumaryczny wzór chemiczny	C_{57} H_{75} Cl_3 N_3 O_{12}
Masa cząsteczkowa	1100.55
Temperatura	120(2) K
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P 2_1/c
Parametry komórki elementarnej	a = 14.0180(2) Å
	b = 26.2770(4) Å β = 117.389(1)°
	c = 16.9870(3) Å
Objętość komórki elementarnej	5555.77(15) $Å^3$
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4
Gęstość obliczona	1.316 Mg/m^3
Współczynnik absorpcji	0.229 mm^{-1}
F(000)	2340
Wielkość kryształu	0.30 x 0.20 x 0.05 mm^3
Zakres kąta Θ	2.06 - 21.97°.
Zakres wskaźników hkl	-14<=h<=14 , -27<=k<=27 , -17<=l<=17
Liczba refleksów zmierzonych	13329
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	6756 [$R_{(int)}$ = 0.0579]
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	6756 / 2 / 704
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.054
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0561, wR = 0.1069
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0936, wR = 0.1169
Współczynnik ekstynkcji	0.0010(3)
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.471 i -0.332 $eÅ^{-3}$

3.16 Struktura 15 – C-etylorezorcynaren • 0.5(Octan N,N'-dimetylo-4,4'bipirydyniowy) • 2(Metanol) • Woda

Kryształy otrzymano metodą mieszania roztworów. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był metanol. Przed zmieszaniem roztworów do roztworu metylowiologenu dodano kroplę stężonego kwasu octowego. W ciągu trzech tygodni powstają płytkowate kryształy posiadające różowy kolor. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 17. Numeracja cząsteczki gościa oraz pozostałych cząsteczek obecnych w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

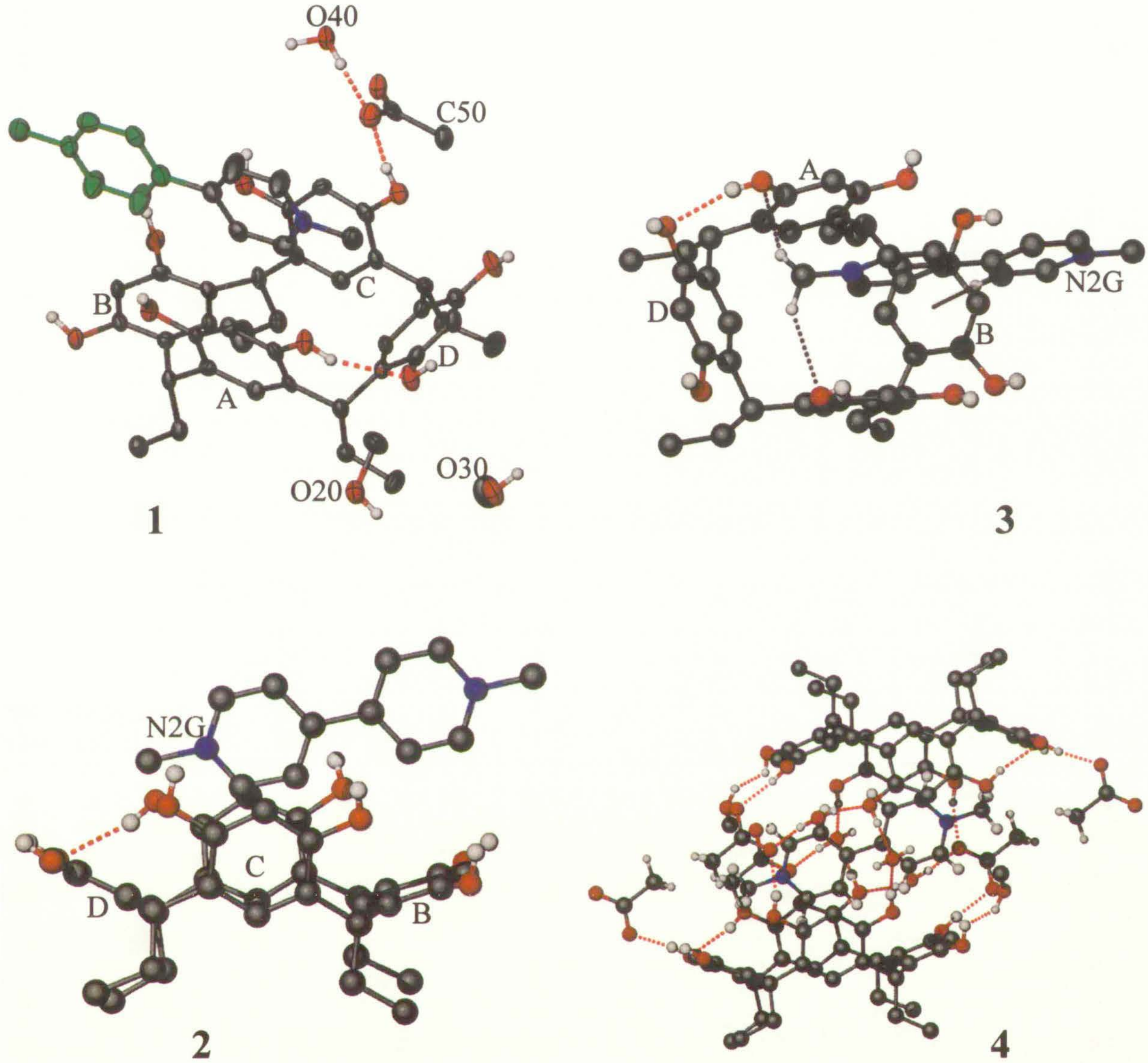


Rysunek 38. Numeracja atomów w cząsteczkach kationu DMBP, metanolu, wody oraz anionu octanowego obecnych w jednostce asymetrycznej. # oznacza symetryczne atomy cząsteczki.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację łódkową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=103.38(13)°, Ψ_B=162,59(13)°, Ψ_C=102.29(12)°, Ψ_D=153.42(10)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 5163.638 co wskazuje na duże odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem silnego skręcenia molekuły gospodarza. W luce makrocyklu znajduje się inkludowany kation N,N' dimetylo 4,4'bipirydyny ($DMBP^{2+}$). Skompleksowana cząsteczka gościa jest płaska i nie wykazuje zniekształceń. Kąt pomiędzy płaszczyzną opartą na wszystkich niewodorowych atomach cząsteczki gościa a płaszczyzną bazową makrocyklu wynosi 86.59(17)°. Molekuła gościa jest przesunięta z centrum luki makrocyklicznej w kierunku pierścienia fenylowego B.

W konsekwencji wewnątrz luki receptora znajduje się tylko jeden pierścień pirydynowy parakwatu. Atom wodoru należący do pierścienia znajdującego nad pierścieniem fenylowym B bierze udział w tworzeniu oddziaływania typu C–H···π. Dwa atomy wodoru grupy metylowej znajdującej się wewnątrz luki makrocyklicznej tworzą słabe wiązanie C–H···O z hydroksylowymi atomami tlenu cząsteczki rezorcynarenu. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego jest przedstawiona na rysunku 39.

W strukturze krystalicznej związku TER • 0.5($DMBP^{2+}$) • AcO^- • 2(MeOH) • H_2O obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W strukturze gospodarza obserwuje się tylko jedno wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza wraz z molekułami metanolu, wody i anionów octanowych biorą udział w tworzeniu skomplikowanego układu wiązań wodorowych. W upakowaniu cząsteczek w sieci krystalicznej obserwuje się powstawanie centrosymetrycznych częściowo otwartych kapsuł zbudowanych z dwóch cząsteczek receptora, dwóch anionów octanowych oraz czterech cząsteczek wody. Wewnątrz kapsuł znajduje się jedna cząsteczka gościa, której położenie jest determinowane przez dwa oddziaływania C–H···π oraz czterech słabych oddziaływań C–H···O. Graficzna prezentacja struktury kapsuły wraz z układem wiązań wodorowych przedstawiona jest na rysunku 39. Kapsuły połączone są ze sobą za pomocą wiązań wodorowych z udziałem cząsteczek metanolu, wody oraz anionów octanowych tworząc jednowymiarowe łańcuchy o strukturze kanałowej. Łańcuchy upakowując się w sieci krystalicznej poprzez wiązania wodorowe z udziałem cząsteczek wody organizują się w warstwy, w których grupy alkilowe cząsteczek składowych skierowane są w kierunku zewnętrznym. Warstwy oddziałują miedzy sobą poprzez niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a. W konsekwencji w upakowaniu kryształu obserwuje się naprzemiennie położone obszary o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych.



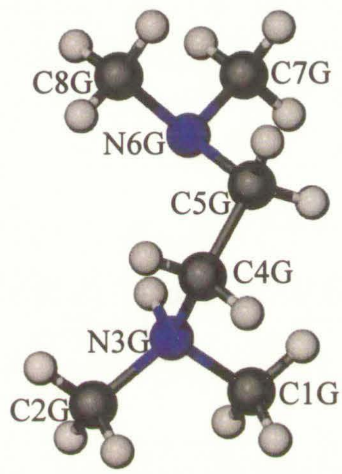
Rysunek 39. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego z wyszczególnieniem oddziaływań C−H···π oraz C−H···O (3), struktura kapsuły ze wskazaniem wiązań wodorowych (4).

Tabela 17. Podstawowe dane krystalograficzne.

Kod identyfikacyjny	TER004	
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{46} H_{60} N O_{13}$	
Masa cząsteczkowa	834.95	
Temperatura	120(2) K	
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	P -1	
Parametry komórki elementarnej	a = 9.5175(7) Å	α = 68.331(4)°
	b = 14.8427(10) Å	β = 86.927(3)°
	c = 16.8184(14) Å	γ = 78.998(3)°
Objętość komórki elementarnej	2167.0(3) $Å^3$	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1.280 Mg/m^3	
Współczynnik absorpcji	0.093 mm^{-1}	
F(000)	894	
Wielkość kryształu	0.30 x 0.30 x 0.05 mm^3	
Zakres kąta Θ	2.32 - 21.10°	
Zakres wskaźników hkl	-9<=h<=9 , -14<=k<=14 , -16<=l<=16	
Liczba refleksów zmierzonych	8261	
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	4596 [$R_{(int)}$ = 0.0613]	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	4596 / 2 / 566	
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.191	
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0760, wR = 0.1489	
R (wszystkie refleksy)	R = 0.1029, wR = 0.1577	
Współczynnik ekstynkcji	0.0083(16)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.238 i -0.204 $eÅ^{-3}$	

3.17 Struktura 16 – C-etylorezorcynaren • Tetrametyloetylenodiamina

Kryształy kompleksu inkluzyjnego otrzymano metodą mieszania roztworów. Rozpuszczalnikiem zastosowanym procesie krystalizacji był etanol. W ciągu dwóch dni powstają regularne kryształy posiadające barwę czerwoną. Podstawowe dane krystalograficzne znajdują się w tabeli 18. Numeracja cząsteczki diaminy obecnej w jednostce asymetrycznej przedstawiona jest na rysunku poniżej.

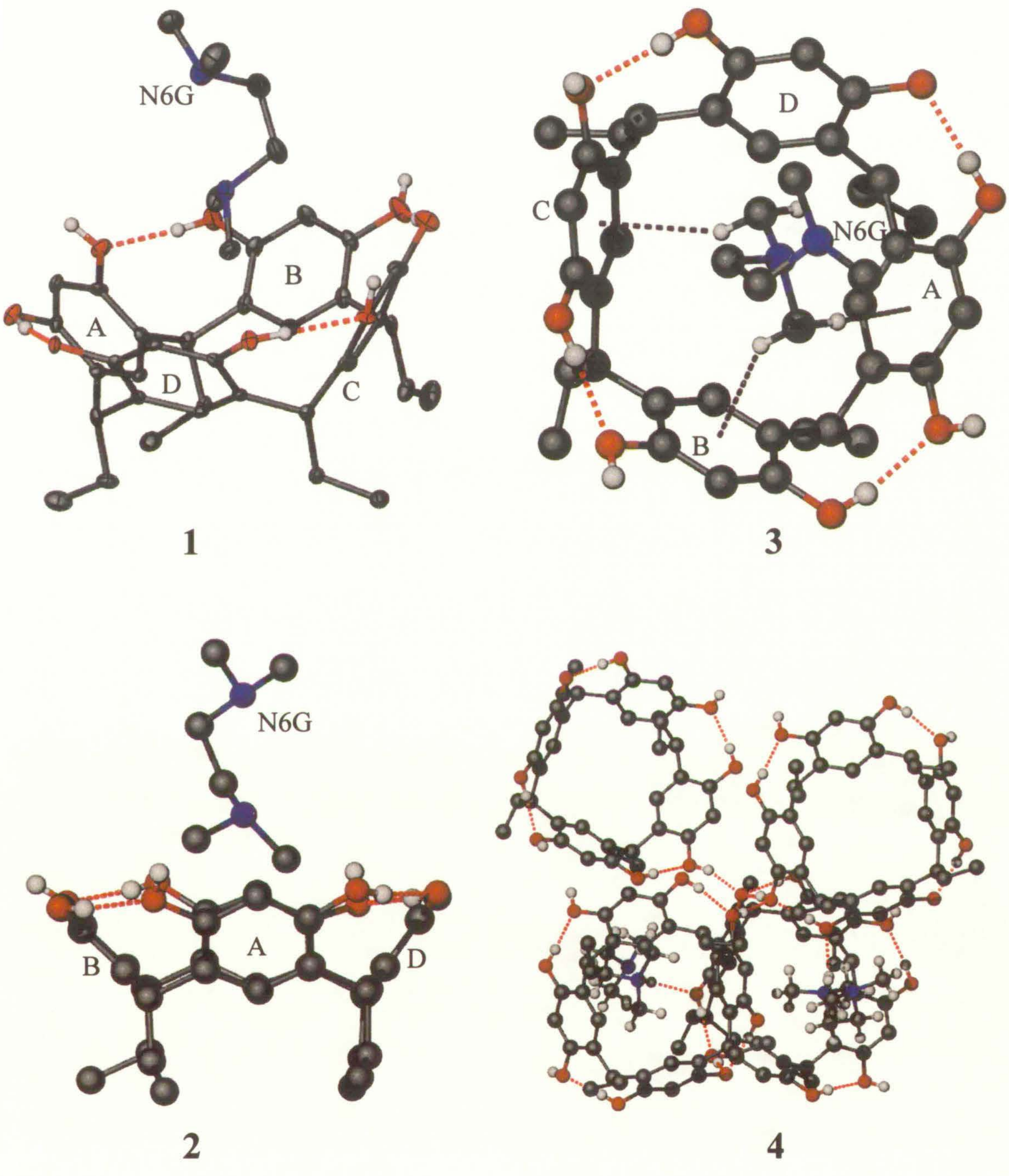


Rysunek 40. Numeracja atomów w cząsteczce tetrametyloetylenodiaminy (TMED) obecnej w jednostce asymetrycznej.

W strukturze krystalicznej tetraetylorezorcynaren posiada konformację koronową. Kąty pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi wynoszą odpowiednio Ψ_A=124.77(7)°, Ψ_B=134.79(7)°, Ψ_C=125.88(8)°, Ψ_D=125.92(8)°. Suma $(d/s)^2$ dla atomów wchodzących w skład płaszczyzny bazowej wynosi 1794.556 co wskazuje na odchylenia atomów składowych od tejże płaszczyzny będące rezultatem skręcenia molekuły gospodarza. Atom węgla grupy etylowej cząsteczki rezorcynarenu zajmuje dwie pozycje z obsadzeniem 69,6% (C9D1) oraz 30.4% (C9D2). W luce makrocyklu znajduje się inkludowana cząsteczka tetrametyloetylenodiaminy. Cząsteczka gościa przyjmuje konformację w postaci łuku, w którym atomy azotu położone są jeden nad drugim. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a płaszczyzną opartą na atomach gościa C1G, C2G oraz N3G wynosi 77.81(26). Molekuła gościa jest przesunięta z centrum luki makrocyklicznej w kierunku pierścieni B i C. W strukturze kompleksu inkluzyjnego obserwuje się oddziaływania C–H···π pomiędzy atomami wodoru cząsteczki gościa a zdelokalizowaną chmurą elektronów π pierścieni

fenylowych receptora. Graficzna prezentacja struktury kompleksu inkluzyjnego przedstawiona jest na rysunku 41.

W strukturze krystalicznej związku TER • TMED obserwuje się złożony system wiązań wodorowych. W cząsteczce rezorcynarenu są obecne cztery wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe utworzone przez pomiędzy grupami hydroksylowymi receptora. Grupy hydroksylowe cząsteczki gospodarza tworzą również sześć intermolekularnych wiązań wodorowych z molekułami rezorcynarenu znajdującymi się w pobliżu. W strukturze krystalicznej związku obserwuje się przeniesienie protonu z jednej z grup hydroksylowych receptora na atom azotu cząsteczki gościa znajdującego się w luce makrocyklicznej receptora. Wiązania wodorowe, w których bierze udział atom tlenu posiadający ładunek ujemny uległy skróceniu i wynoszą odpowiednio 2.479(3), 2.559(3) oraz 2.662(3) Å. Sprotonowany atom azotu cząsteczki gościa bierze udział w tworzeniu wiązania wodorowego z sąsiednią cząsteczką rezorcynarenu. Fragment systemu wiązań wodorowych między trzema molekułami rezorcynarenu i TMED przedstawiony jest na rysunku 41. W strukturze krystalicznej związku obserwuje się również szereg słabych oddziaływań typu C–H···O pomiędzy atomami wodoru gościa a cząsteczkami rezorcynareny znajdującymi się w pobliżu. System wiązań wodorowych utworzony pomiędzy naprzemiennie zorientowanymi cząsteczkami gospodarza odpowiedzialne jest za organizację molekuł w sieci krystalicznej w warstwy, w których grupy alkilowe cząsteczek receptora jak również cząsteczek gościa skierowane są w kierunku zewnętrznym. Warstwy upakowując się w sieci krystalicznej między sobą poprzez niespecyficzne oddziaływania van der Waals'a. W konsekwencji, w upakowaniu kryształu obserwuje się położone naprzemiennie obszary o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych.



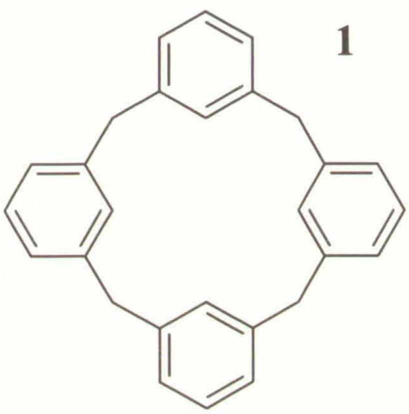
Rysunek 41. Widok ogólny jednostki asymetrycznej (1), widok z boku kompleksu inkluzyjnego (2), struktura kompleksu inkluzyjnego z wyszczególnieniem oddziaływań C–H···π (3), fragment upakowania cząsteczek wraz z układem wiązań wodorowych (4).

Tabela 18. Podstawowe dane krystalograficzne.

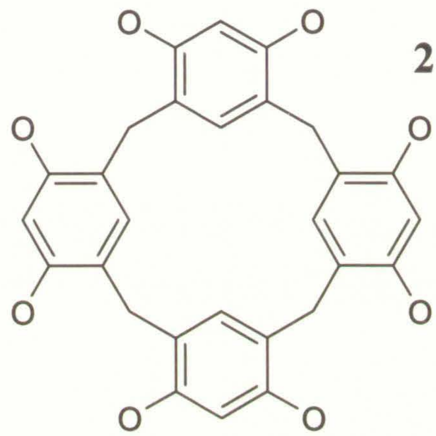
Kod identyfikacyjny	TER010
Sumaryczny wzór chemiczny	$C_{42} H_{55.09} N_2 O_8$
Masa cząsteczkowa	715.97
Temperatura	100(2) K
Długość fali (MoKα)	0.71073 Å
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P\ 2_1/c$
Parametry komórki elementarnej	a = 12.0117(2) Å
	b = 11.7116(3) Å β = 105.226(2)°
	c = 28.5415(9) Å
Objętość komórki elementarnej	3874.17(17) $Å^3$
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4
Gęstość obliczona	1.228 Mg/m^3
Współczynnik absorpcji	0.084 mm^{-1}
F(000)	1540
Wielkość kryształu	0.20 x 0.15 x 0.10 mm^3
Zakres kąta Θ	1.76 - 22.46°
Zakres wskaźników hkl	-12<=h<=12 , -12<=k<=12 , -30<=l<=30
Liczba refleksów zmierzonych	9738
Liczba refleksów nie związanych przez symetrię	5021 [$R_{(int)}$ = 0.0427]
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	5021 / 0 / 493
Wskaźnik dopasowania (GOOF)	1.240
R [I>2sigma(I)]	R = 0.0731, wR = 0.1193
R (wszystkie refleksy)	R = 0.0937, wR = 0.1250
Współczynnik ekstynkcji	0.0076(7)
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na mapie różnicowej	0.560 i -0.221 $eÅ^{-3}$

4 Zestawienie i dyskusja wyników

W poprzednim rozdziale zostały przedstawione indywidualnie struktury krystaliczne poszczególnych związków. Natomiast w tym rozdziale otrzymane wyniki analizy geometrii struktur są zestawione i poddane zbiorczej analizie. W celu otrzymania możliwe pełnego obrazu właściwości rezorcynarenów wzięte zostały pod uwagę struktury kaliksarenów znajdujące się strukturalnej bazie danych Cambridge (CSD) v5.25. W tym celu z całej bazy danych został wyodrębniony roboczy podzbiór bazy zawierający 555 struktur posiadających w swojej budowie pierścień [1,1,1,1] metacyklofanu (1 na schemacie 12).



1



2

Schemat 12. Fragment strukturalny zastosowany do tworzenia kaliksarenowego podzbioru bazy danych (1) oraz rezorcynarenowy fragment strukturalny (2) zastosowane podczas przeszukiwania bazy CSD.

Podczas tworzenia pliku zostały narzucone ograniczenia mające postać (w nawiasie podaję oryginalne brzmienie ograniczeń definiowanych w pracy z baza CSD):

- określone współrzędne przestrzenne (*3D Coordinates Determined*)
- współczynnik R mniejszy lub równy 15% (*R-factor within Present Range*)
- wykluczenie struktur nieuporządkowanych (*Not disordered*)
- wykluczenie struktur zawierające nierozwiązane błędy (*No errors*)
- wykluczenie struktur wyznaczonych metodami dyfrakcji proszkowej (*No powder structures*).

Ponadto podczas wyznaczania parametrów kontaktów niekowalencyjnych została zastosowana poprawka na położenia atomów wodoru (*Normalise terminal H position*). Wartości poprawek normalizacyjnych atomów wodoru są identyczne jak wartości stosowane przez program SHELX97. Zastosowanie powyższych ograniczeń miało na celu otrzymania dobrej jakości danych wejściowych podczas tworzenia wykresów oraz statystyk. Praca na podzbiorze

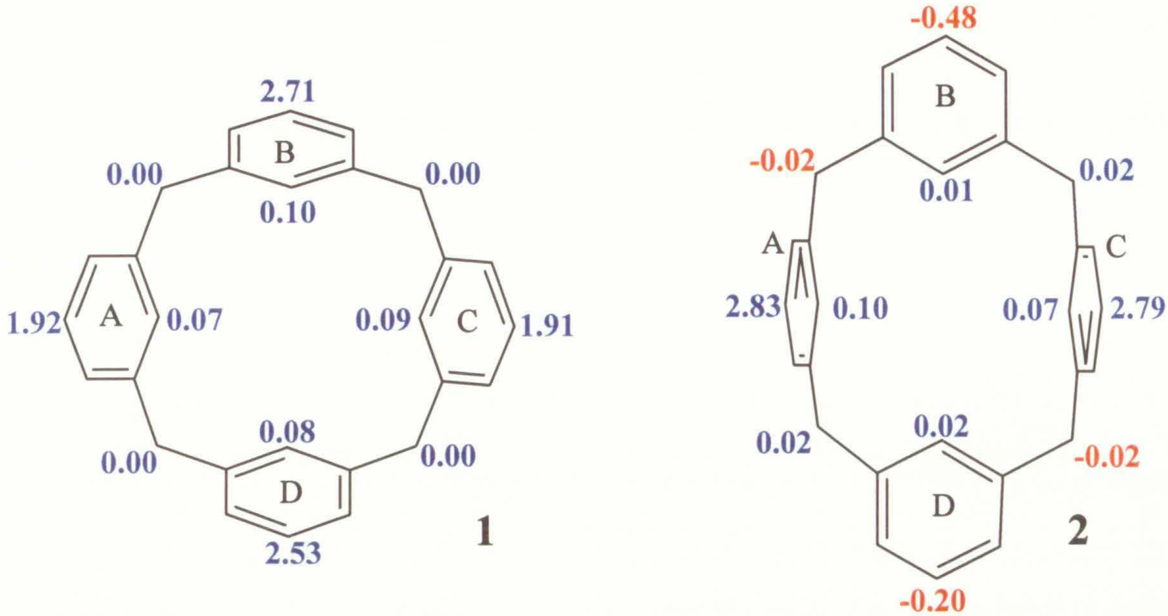
bazy umożliwia również znaczną oszczędność czasu podczas wykonywania zaawansowanych zadań szczególnie posiadających dużą liczbę parametrów numerycznych oraz zmniejsza ryzyko trafień struktur spełniających warunki modelu lecz nie będącymi w obszarze zainteresowania. Programem zastosowanym do przeszukiwań bazy z uwzględnieniem ograniczeń oraz umożliwiającym obliczenie wartości numerycznych parametrów modeli był ConQuest 1.6[86]. Podczas obliczania parametrów geometrycznych oddziaływań obserwowanych w strukturach kompleksów inkluzyjnych zaczerpniętych z bazy CSD zastosowano oryginalny system numeracji atomów. W tabelach oddziaływań znajdują się oznaczenia centroidów grup atomów automatycznie przyjętych przez program PLATON.

4.1 Konformacja cząsteczki gospodarza

W zbiorczej tabeli poniżej przedstawione są wartości kątów pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a płaszczyznami poszczególnych pierścieni fenylowych w cząsteczce receptora.

Tabela 19. Tabela kątów pomiędzy płaszczyzna bazową a poszczególnymi pierścieniami fenylowymi w cząsteczce receptora.

Struktura	Ψ_A [°]	Ψ_B [°]	Ψ_C [°]	Ψ_D [°]
Struktura 1	92.96(4)	190.23(5)	82.67(5)	184.62(5)
Struktura 2	134.81(3)	114.45(4)	135.85(3)	117.13(4)
Struktura 3	136.61(4)	119.78(4)°	130.53(4)	116.68(5)
Struktura 4	125.02(5)	115.62(6)	137.14(5)	127.518(6)
Struktura 5	133.71(5)	116.23(4)	134.80(4)	120.78(5)
Struktura 6	137.15(5)	120.86(5)	131.60(6)	119.63(6)
Struktura 7	137.81(5)	108.38(6)	138.51(5)	116.84(5)
Struktura 8	122.78(9)	132.27(7)	114.04(10)	131.80(7)
Struktura 9	120.31(4)	134.58(4)	115.30(4)	134.43(4)
Struktura 10[1]	191.87(7)	89.98(7)	184.84(7)	82.86(7)
Struktura 10[2]	192.36(7)	85.41(7)	195.24(7)	84.65(7)
Struktura 11[1]	145.16(10)	117.78(10)	131.86(10)	125.99(10)
Struktura 11[2]	145.63(9)	126.47(11)	133.29(10)	116.38(10)
Struktura 12	133.04(6)	115.44(7)	149.75(8)	127.94(8)
Struktura 13	103.90(7)	172.06(7)	98.94(8)	164.46(6)
Struktura 14	104.79(9)	157.91(9)	102.08(11)	164.94(10)
Struktura 15	103.38(13)	162,59(13)	102.29(12)	153.42(10)
Struktura 16	124.77(7)	134.79(7)	125.88(8)	125.92(8)



Schemat 13. Położenie atomów względem płaszczyzny bazowej dla przykładowej konformacji koronowej (1) oraz konformacji łódkowej (2) rezorcynarenów opisanych w pracy. Kolor niebieski oznacza położenie atomu nad płaszczyzną natomiast czerwony oznacza położenie pod płaszczyzną bazową makrocyklu. Wartości wyrażone w Å.

Tabela 20. Wartości odległości (*d*) atomów zwornikowych od płaszczyzny bazowej wraz z odchyleniami (*s*).

Struktura	$d_{7A}(s_{7A})$ [Å]	$d_{7B}(s_{7B})$ [Å]	$d_{7C}(s_{7C})$ [Å]	$d_{7D}(s_{7D})$ [Å]	$(d/s)^2$ płaszczyzny bazowej
Struktura 1	-0.0171(20)	0.0171(20)	-0.0188(21)	0.0172(20)	296.244
Struktura 2	0.0701(15)	-0.0698(15)	0.0699(15)	-0.0702(15)	8259.366
Struktura 3	0.0403(19)	-0.0401(19)	0.0403(19)	-0.0405(19)	1812.921
Struktura 4	-0.0518(23)	0.0527(23)	-0.0527(23)	0.0523(23)	2028.588
Struktura 5	-0.0369(25)	0.0343(24)	-0.0343(24)	0.0342(24)	841.188
Struktura 6	-0.0775(22)	0.0876(23)	-0.0880(23)	0.0885(23)	5645.852
Struktura 7	0.0016(22)	-0.0017(22)	0.0016(22)	-0.0015(21)	2.104
Struktura 8	0.0375(33)	-0.0377(33)	0.0380(33)	-0.0377(33)	529.345
Struktura 9	-0.0442(18)	0.0442(18)	-0.0381(17)	0.0380(17)	2297.761
Struktura 10^1	-0.0886(30)	0.0882(30)	-0.0799(29)	0.0885(30)	3363.903
Struktura 10^2	0.0855(30)	-0.0855(30)	0.0936(32)	-0.0853(30)	3296.961
Struktura 11^1	-0.0562(41)	0.0593(42)	-0.0616(43)	0.0647(44)	803.396
Struktura 11^2	0.0493(43)	-0.0545(46)	0.0515(44)	-0.0468(42)	532.360
Struktura 12	0.1357(31)	-0.1393(31)	0.1350(31)	-0.1354(31)	7905.292
Struktura 13	-0.1927(29)	0.1786(27)	-0.1884(28)	0.1944(29)	17921.273
Struktura 14	0.1516(38)	-0.1655(40)	0.1655(40)	-0.1467(38)	6409.453
Struktura 15	0.1683(47)	-0.1789(49)	0.1557(46)	-0.1780(48)	5163.638
Struktura 16	-0.0701(33)	0.0704(33)	-0.0703(33)	0.0697(33)	1794.556

indeksy **1**, **2** odnoszą się odpowiednio do pierwszej i drugiej cząsteczki rezorcynarenu obecnej w jednostce asymetrycznej

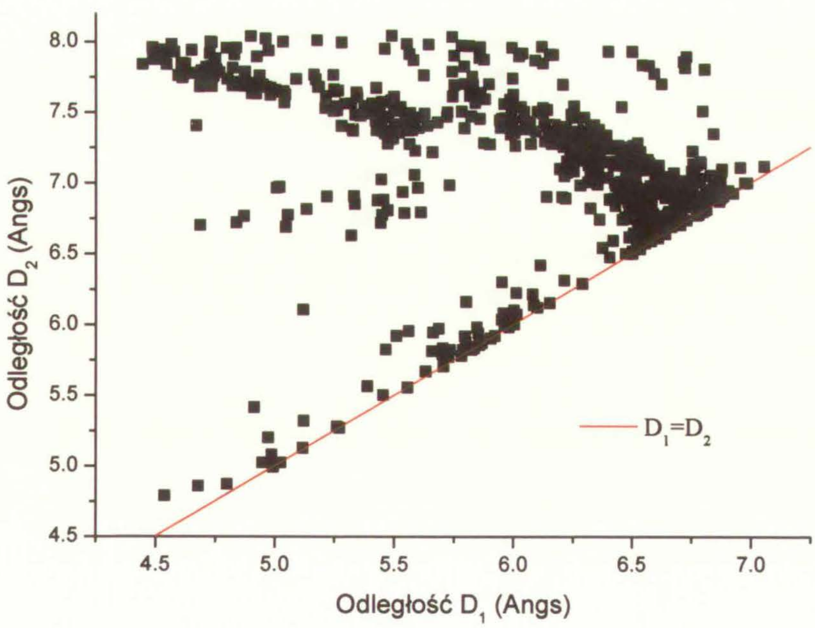
Zgodnie z definicją płaszczyzny bazowej przedstawionej w części proceduralnej rozdziału trzeciego jest ona oparta na tylko na czterech atomach tj. na zwornikowych atomach węgla kaliksarenu. Pseudo perspektywiczny rysunek płaszczyzny bazowej wraz ze wskazaniem odległości atomów od tejże płaszczyzny jest przedstawiony na schemacie 13. Wartości odległości wyznaczonych z dokładnością średnio 0.0020 Å są przedstawione na powyższym schemacie z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku. Natomiast w tabeli 20 przedstawione są wartości parametrów *d* i *s* atomów zwornikowych dla wszystkich struktur prezentowanych w pracy. Analizując powyższą tabelę można stwierdzić, że odległości zwornikowych atomów węgla cząsteczki kaliksarenu w strukturze kompleksu inkluzyjnego z piperazyną (Struktura 7) są najmniejsze. Wartości te są wynikiem bardzo niewielkiego skręcenia cząsteczki receptora. Z drugiej strony największe wartości odległości *d* atomów zwornikowych obserwuje się w strukturze kompleksów inkluzyjnych z kationem N,N'-dimetylobipirydynowym (Struktury 13, 14, 15) oraz w przypadku kompleksu inkluzyjnego z chinoliną o stechiometrii 1:2 (Struktura 12). Cząsteczka receptora w strukturze tych związków charakteryzuje się poważnych skręceniem/zniekształceniem. Molekuły kaliksarenów w pozostałych strukturach wykazują pośredni stopień zniekształcenia. Odległość zwornikowych atomów węgla dla tych struktur zamienia w zakresie 0.01 ÷ 0.09 Å.

Alternatywnym, dość powszechnym sposobem opisu konformacji kaliks[4]arenów jest analiza odległości pomiędzy centroidami naprzeciwległych pierścieni fenylowych[45]. Opis ten nie jest tak ścisły jak w przypadku wartości kątów nachylenia pierścieni fenylowych jednak jego niebywałą zaletą jest możliwość graficznego przedstawienia w postaci dwuwymiarowych diagramów. Jest on najczęściej stosowany podczas analizy zniekształconej konformacji koronowej kaliksarenów. Stosując uproszczony opis należy mieć jednak na uwadze jego niedoskonałości. Wartości poszczególnych odległości pomiędzy centroidami naprzeciwległych pierścieni fenylowych wraz ze wskazaniem konformacji przedstawione są w tabeli 21. Odległości pomiędzy centroidami są tak zdefiniowane, że wartość D_1 jest zawsze mniejsza lub równa wartości D_2.

Tabela 21. Odległości pomiędzy centroidami naprzeciwległych pierścieni fenylowych, wartości *ΔD* oraz konformacja receptora.

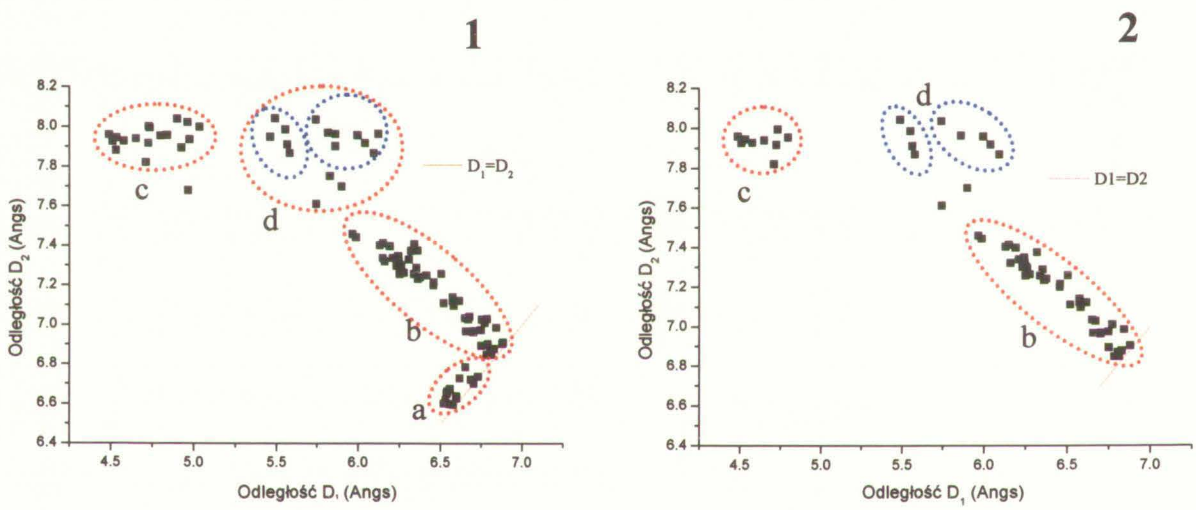
Struktura	D_1 (Å)	D_2 (Å)	Różnica D_2-D_1 (Å)	Konformacja
Struktura 1	4.939	7.957	3.018	łódkowa
Struktura 2	6.405	7.192	0.787	zniekształcona koronowa
Struktura 3	6.490	7.160	0.670	zniekształcona koronowa
Struktura 4	6.661	7.003	0.342	zniekształcona koronowa
Struktura 5	6.500	7.149	0.649	zniekształcona koronowa
Struktura 6	6.574	7.141	0.567	zniekształcona koronowa
Struktura 7	6.220	7.323	1.103	zniekształcona koronowa
Struktura 8	6.545	7.063	0.518	zniekształcona koronowa
Struktura 9	6.462	7.190	0.728	zniekształcona koronowa
Struktura 10[1]	4.861	7.915	3.054	łódkowa
Struktura 10[2]	4.791	7.902	3.111	łódkowa
Struktura 11[1]	6.590	7.265	0.675	zniekształcona koronowa
Struktura 11[2]	6.560	7.308	0.748	zniekształcona koronowa
Struktura 12	6.564	7.321	0.757	zniekształcona koronowa
Struktura 13	5.528	7.928	2.400	łódkowa
Struktura 14	5.641	7.898	2.257	łódkowa
Struktura 15	5.619	7.850	2.231	łódkowa
Struktura 16	6.767	6.987	0.220	zniekształcona koronowa

indeksy **1** i **2** odnoszą się do pierwszej lub drugiej cząsteczki rezorcynarenu obecnych w jednostce asymetrycznej



Wykres 1. Zależność D_2=f(D_1) dla wszystkich kaliksarenów podbazy kaliksarenowej.

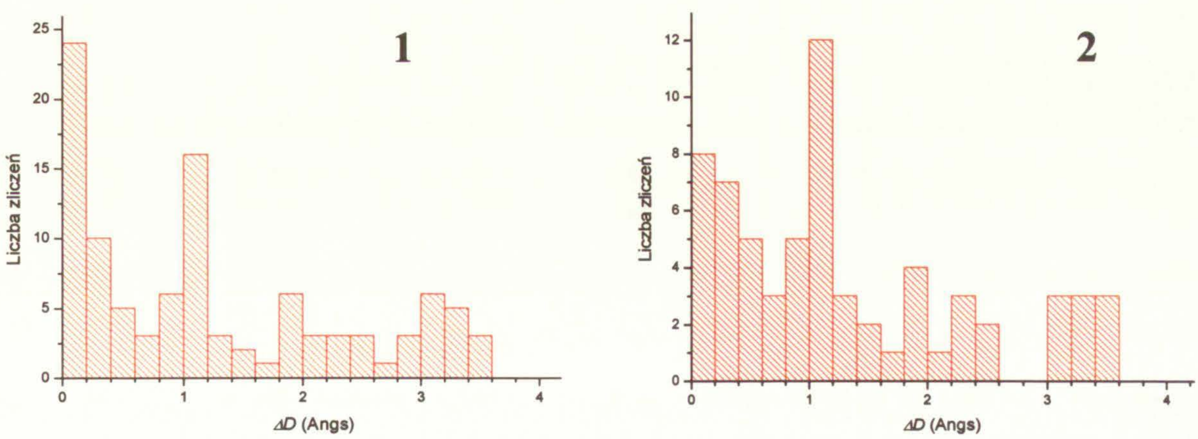
Na wykresie 1 przedstawiona jest zależność $D_2=f(D_1)$ dla wszystkich struktur obecnycł w podbazie kaliksarenowej włączając również metaloreceptory. Na wykresie można zaobserwować grupowanie się punktów reprezentujących poszczególne struktury w pewnych obszarach. Nie można jednak wyciągnąć spójnych wniosków odnośnie konformacji, ponieważ na wykresie znajdują się punkty reprezentujące kaliksareny o różnorodnej budowie tj. rodzime kaliksareny, rezorcynareny, kawitandy, etc. Wobec tego rozpatrywanie konformacji ograniczone jest do grupy kaliksarenów posiadających w swojej budowie rezorcynarenowy fragment strukturalny przedstawiony jako 2 na schemacie na stronie 109. W rezultacie rozpatrywaniu podlegają tylko pochodne rezorcynarenów łącznie z pyrogallenami. Na wykresie 2 przedstawiona jest zależność odległości D_2 w funkcji D_1 grupie wszystkich pochodnych rezorcynarenów jak również rezorcynarenów posiadających wolne wszystkie grupy hydroksylowe.



Wykres 2. Zależność $D_2=f(D_1)$ wszystkich pochodnych rezorcynarenów (1) oraz pochodnych rezorcynarenów posiadających wolne grupy hydroksylowe (2).

Jak widać na dwóch powyższych wykresach obraz znacznie się upraszcza. Podczas analizy wykresu 2-1 można wydzielić pięć stosunkowo dobrze odseparowanych grup. Grupa *a* reprezentuje kawitandy, w których mobilność konformacyjna cząsteczki jest zablokowana w postaci konformacji koronowej poprzez „spięcie" sąsiednich grup hydroksylowych za pomocą odpowiednich grup funkcyjnych. W grupie *b* znajdują się pochodne rezorcynarenów posiadające konformację koronową i zniekształconej korony zawierające wewnątrz luki makrocyklicznej cząsteczkę gościa. Grupa *c* reprezentuje rezorcynareny posiadające konformację łódkową. Cechą charakterystyczną konformacji receptora w tej grupie jest fakt, że naprzeciwlegle

pierścienie fenylowe prostopadłe do płaszczyzny bazowej starają się przyjąć możliwie najbliższe położenie (rysunek 1 na stronie16). Parametr *ΔD* definiowany jako różnica D_2 i D_1 dla tej grupy wynosi powyżej 2.8 Å. Grupa *d* jest bardziej rozmyta. Jednak wewnątrz tej grupy można jeszcze wydzielić dwie podgrupy. Jedna z nich (po lewej w grupie d na rysunku 2-1) reprezentuje konformację łódkową. Z tą różnicą że pomiędzy naprzeciwległymi pierścieniami fenylowymi pierścieni prostopadłych do płaszczyzny bazowej lub w bardzo bliskiej odległości znajduje się cząsteczka gościa. Parametr *ΔD* tej grupy struktur posiada wartość w okolicach 2.2 Å. Natomiast druga podgrupa reprezentuje rezorcynareny posiadające konformację krzesłową. Wszystkie punkty pomiędzy tymi grupami reprezentują szczególne przypadki konformacji np. formy przejściowe między konformacją zniekształconej korony a konformacją łódkową polegającej na odchyleniu tylko jednego z pierścieni fenylowych lub konformacja łódkowa kawitandów wynikająca ze struktury zastosowanego łącznika grup hydroksylowych. Ograniczenie analizy konformacji do pochodnych rezorcynarenów posiadających wolne grupy hydroksylowe prowadzi do obrazu przedstawionego na wykresie 2-2 na stronie 114. Różnica polega na zniknięciu grupy *a* przypisanej do kawitandów a pozostałe grupy są bardziej zwarte oraz rozseparowane. Występowanie maksimów na histogramach *ΔD* przedstawionych poniżej potwierdza zjawisko grupowania się struktur o tej samej konformacji. Należy jednak cały czas pamiętać, że model opierający się na odległościach D_1, D_2 jest nieścisły i w poszczególnych grupach mogą się znajdować konformacje innych typów tj. konformacja diamentowa i siodłowa oraz konformacje będące wynikiem deformacji innych konformacji. Konformacje tego typu są jednak rzadkie wśród rezorcynarenów i ich udział w histogramach może być zaniedbany.



Wykres 3. Histogramy *ΔD* wszystkich pochodnych rezorcynarenów (1) oraz pochodnych rezorcynarenów posiadających wolne grupy hydroksylowe (2).

Analizując konformację kaliksarenów należy wziąć pod uwagę możliwość występowania wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Występowanie w strukturze receptora grup zdolnych do utworzenia tego typu wiązania ma niekiedy decydujący wpływ na konformacje cząsteczki receptora. Pochodne rezorcynarenów będące obiektem badań prezentowanych w tej pracy są zdolne do utworzenia maksymalnie czterech intramolekularnych wiązań wodorowych determinujących konformację koronową receptora. Natomiast w przypadku konformacji łódkowej nie obserwuje się żadnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Tabela intramolekularnych wiązań wodorowych obserwowanych w poszczególnych strukturach przedstawiona jest poniżej.

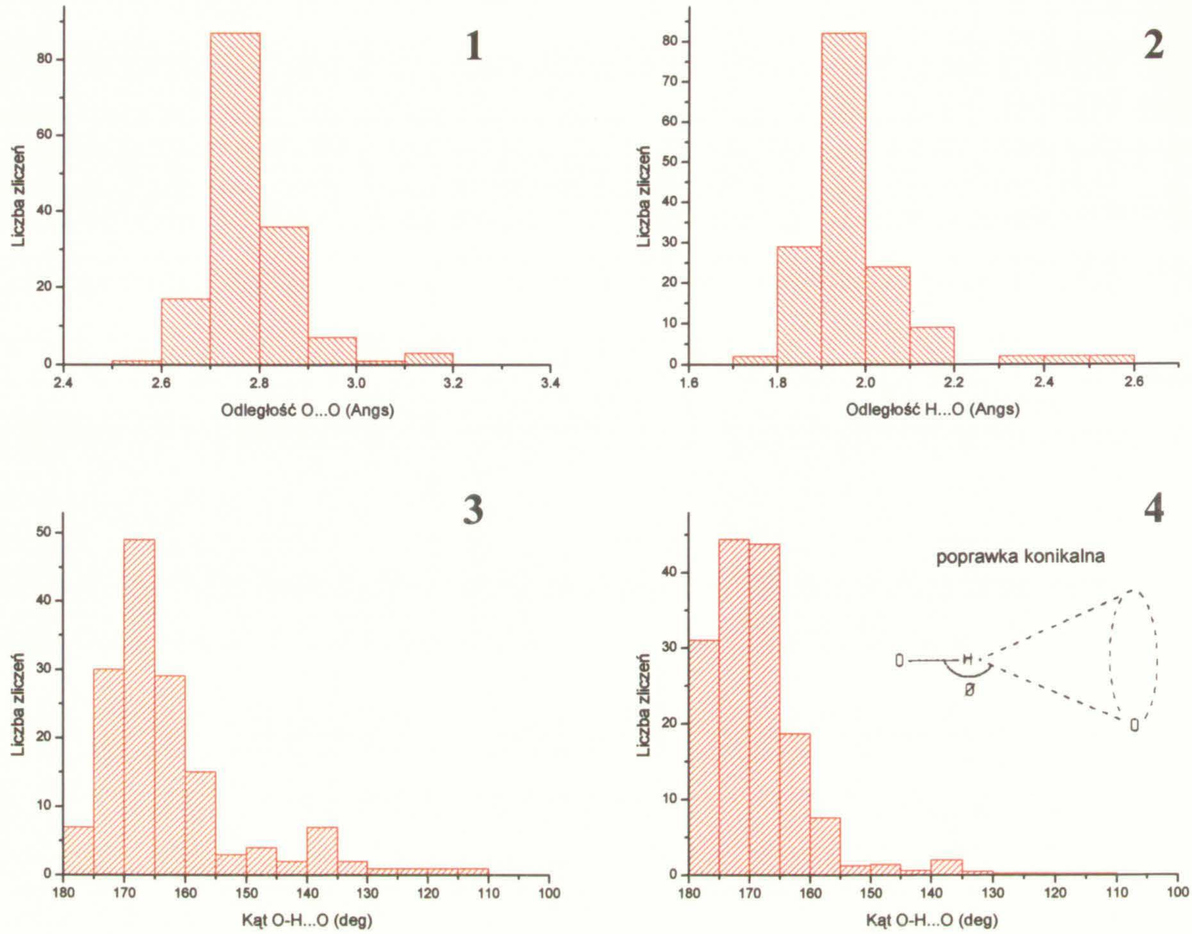
Tabela 22. Intramolekularne wiązania wodorowe obecne w strukturach krystalicznych prezentowanych w części doświadczalnej.

D-H…A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
Struktura 2				
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.94	2.7768(15)	172.3
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.91	2.7091(14)	159.4
O(5C)-H(5C)...O(3D)	0.84	2.00	2.8219(14)	166.5
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.84	2.6617(14)	165.2
Struktura 3				
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	1.84	2.6780(18)	173.2
O(5A)-H(5A)...O(3B)	0.84	2.05	2.8593(18)	160.3
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.83	2.6560(18)	168.1
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.84	2.6728(17)	168.7
Struktura 4				
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	1.88	2.715(2)	171.4
O(3B)-H(3B)...O(5A)[$]	0.84	1.78	2.609(2)	169.2
O(3C)-H(3C)...O(5B)	0.84	1.91	2.714(2)	159.9
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	1.96	2.797(2)	173.9
Struktura 5				
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	1.93	2.7528(19)	167.3
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	1.84	2.6667(18)	165.8
O(5A)-H(5A)...O(3B)	0.84	1.86	2.695(2)	170.7
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.97	2.7850(19)	164.8
Struktura 6				
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	2.02	2.824(3)	160.7
O(5A)-H(5A)...O(3B)	0.84	1.85	2.677(2)	167.6
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.85	2.681(2)	167.4
O(5C)-H(5C)...O(3D)[$]	0.84	1.83	2.665(2)	171.7
Struktura 7				
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.90	2.694(2)	158.3
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	2.01	2.839(2)	170.9
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.88	2.688(2)	161.3
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.99	2.822(2)	170.4

D-H…A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
Struktura 8				
O(5A)-H(5A)...O(3B)	0.84	1.87	2.702(3)	168.4
O(5B)-H(5B)...O(3C)$	0.84	1.72	2.545(3)	169.3
O(5C)-H(5C)...O(3D)$	0.84	1.81	2.637(3)	168.3
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.84	2.672(3)	173.2
Struktura 9				
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.88	2.7127(16)	171.3
O(3C)-H(3C)...O(3D)	0.84	1.90	2.7261(16)	168.0
O(5C)-H(5C)...O(5B)	0.84	1.91	2.7388(17)	169.1
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.88	2.7125(16)	172.4
Struktura 11				
O(3B1)-H(3B1)...O(5A1)	0.84	1.98	2.815(4)	170.5
O(5B1)-H(5B1)...O(3C1)	0.84	1.91	2.747(4)	174.1
O(5C1)-H(5C1)...O(3D1)	0.84	1.91	2.721(4)	161.8
O(3C2)-H(3C2)...O(5B2)	0.84	1.88	2.717(4)	177.4
O(3D2)-H(3D2)...O(3A2)	0.84	2.00	2.834(4)	169.4
O(5D2)-H(5D2)...O(5C2)	0.84	1.94	2.763(5)	168.3
Struktura 12				
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	1.86	2.697(3)	170.7
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.97	2.796(3)	167.3
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.99	2.811(3)	164.8
Struktura 15				
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	2.17	2.964(4)	158.4
Struktura 16				
O(3A)-H(3A)...O(5D)$	0.84	1.83	2.662(3)	171.2
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.96	2.784(3)	166.2
O(3C)-H(3C)...O(5B)	0.84	1.91	2.743(3)	175.4
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	1.91	2.753(3)	177.5

$ - ładunek ujemny na akceptorowym atomie tlenu (deprotonacja grupy hydroksylowej)

Statystyki wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego obserwowane w strukturach rezorcynarenów obecnych w zbiorze podbazy kaliksarenowej przedstawione są na histogramach na następnej stronie.



Wykres 4. Histogramy parametrów geometrycznych intramolekularnego wiązania wodorowego obserwowanego w strukturach rezorcynarenów zarejestrowanych w bazie CSD.

Jak widać na powyższych histogramach obserwowana odległość pomiędzy atomami tlenu zawiera się w przedziale 2.6÷2.9 Å przy czym preferowana długość wiązania wynosi 2.75±0.05Å. Natomiast w przypadku odległości pomiędzy atomem wodoru donorowej grupy hydroksylowej a akceptorowym zakres odległości wynosi 1.8÷2.1Å osiągając maksimum dla wartości 1.95±0.05 Å. Analizując histogram wartości kątów po uwzględnieniu poprawki konikalnej okazuje się, że istnieje szerokie maksimum dla wartości kątów z zakresu 165÷175°. Poprawka konikalna została wprowadzona przez Kroon'a, który analizował pozorną, jak się okazuje, rozbieżność statystycznych danych strukturalnych z obliczeniami minimum energii wiązania wodorowego[87]. Poprawka ta jest szeroko stosowana przy interpretacji danych statystycznych dotyczących wiązania wodorowego. Dane doświadczalne przedstawione w tabeli 22 znakomicie współgrają z powyższymi obserwacjami. Skrócone wiązania wodorowe tj. o odległości O···O około 2.6Å a nawet poniżej obserwuje się w przypadku gdy akceptorowy

atom tlenu posiada ładunek ujemny będący wynikiem deprotonacji grupy hydroksylowej receptora. Obserwacja, że preferowana wartość kąta zawiera się w granicach 165÷175° a nie preferowana energetycznie wartość 180° jest związana z budową geometryczną cząsteczki rezorcynarenu. Wzajemne położenie pierścieni fenylowych czyli krótko mówiąc budowa kaliksarenu uniemożliwia utworzenie intramolekularnych wiązań wodorowych, dla których kąt O–H···O wynosi 180 stopni.

4.2 Struktura kompleksów inkluzyjnych

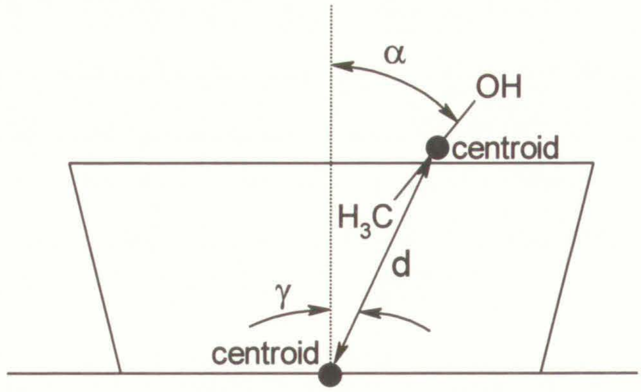
W tym podrozdziale zostanie przedstawiona zbiorcza analiza struktur kompleksów inkluzyjnych. W przypadku struktur 1 oraz 11 nie obserwuje się inkluzji cząsteczki gościa do wnętrza luki makrocyklicznej receptora wobec czego ich analiza przedstawiona jest w podrozdziale dotyczącym analizy upakowania.

– kompleksy inkluzyjne z metanolem.

W przypadku Struktury 2 oraz Struktury 3, cząsteczką gościa znajdującą się w luce makrocyklicznej tetraetylorezorcynarenu jest stosunkowo niewielka molekuła metanolu. W podbazie kaliksarenowej znajdują się tylko dwie struktury kompleksów inkluzyjnych kaliksarenów z metanolem nawet jeśli nie bierze się pod uwagę ograniczeń czynnika R. W tabeli 23 podane są parametry opisujące położenie cząsteczki gościa w luce makrocyklicznej receptora natomiast znaczenie poszczególnych wielkości przedstawione jest na schemacie 14. Dla struktur zaczerpniętych z bazy CSD podane są ich symbole (*refcode*) oraz odnośniki literaturowe (*Ref.*).

Tabela 23. Wartości parametrów geometrycznych opisujących położenie cząsteczki metanolu w luce makrocyklicznej receptora.

Struktura	α [°]	γ [°]	d [Å]	Ref.
Struktura 2	10.038	8.579	3.555	–
Struktura 3	22.007	6.296	3.346	–
ELAWOD	68.619	5.538	3.513	40
ELAWUJ	8.545	3.736	3.510	40



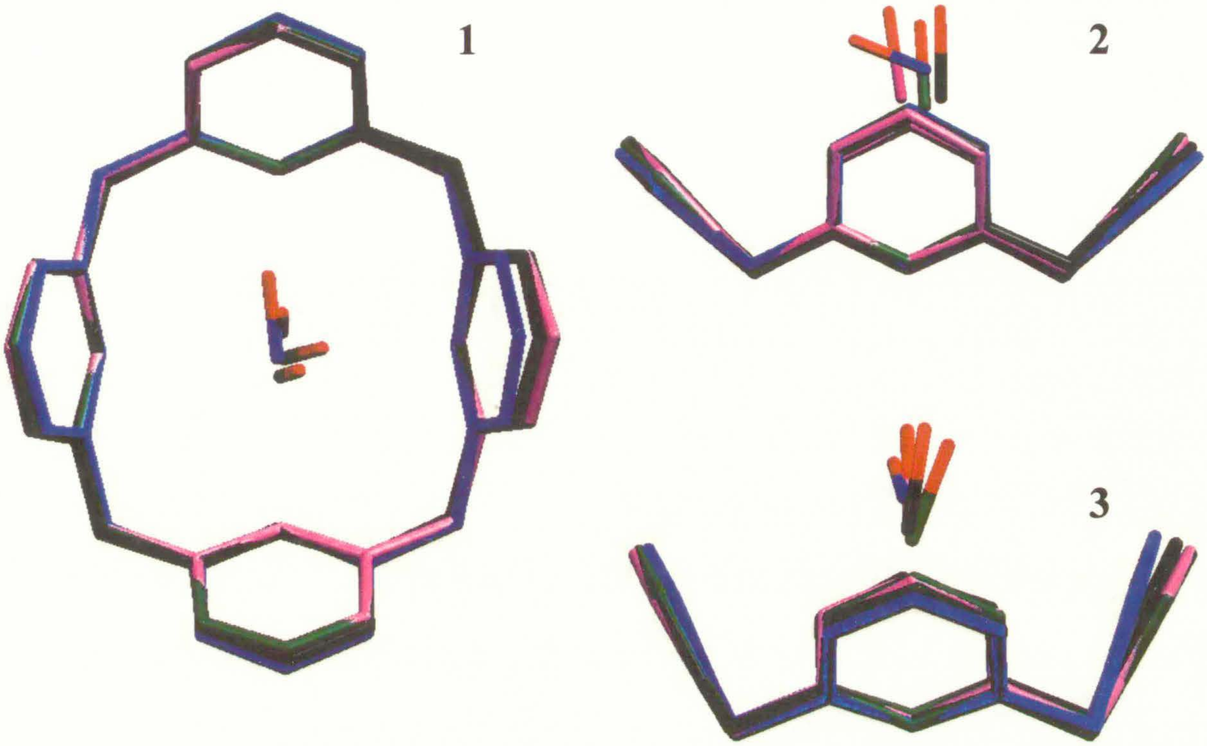
Schemat 14. Definicja parametrów geometrycznych opisujące położenie cząsteczki metanolu wewnątrz luki makrocyklicznej kaliksarenów.

Tabela 24. Oddziaływania C−H···π obserwowane w kompleksach inkluzyjnych kaliksarenów z metanolem [Å i °].

D-H…Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D…Cg)	<(D-H…Cg)
Struktura 2				
C(2G)-H(2G1)...D	0.98	2.7490	3.573(2)	141.98
C(2G)-H(2G2)...C	0.98	2.6177	3.546(2)	158.16
C(2G)-H(2G3)...B	0.98	2.6527	3.5944(18)	161.23
Struktura 3				
C(2G)-H(2G1)...C	0.98	2.6766	3.638(2)	167.20
C(2G)-H(2G2)...B	0.98	2.7902	3.556(2)	135.51
C(2G)-H(2G3)...A	0.98	2.7158	3.536(2)	141.47
ELAWOD				
C(41)-H(41)...Cg(2)	0.96	2.9491	3.650(10)	130.94
ELAWUJ				
C(62)-H(52)...Cg(2)	0.96	2.8474	3.601(5)	135.96
C(62)-H(53)...Cg(8)	0.96	2.9198	3.876(5)	174.77
C(62)-H(54)...Cg(6)	0.96	2.8009	3.623(4)	144.22

Jak wskazują powyższe dane cząsteczka gościa jest umiejscowiona wewnątrz luki makrocyklicznej receptora stosunkowo głęboko. Odległość centroidu cząsteczki gościa od dna luki (centroidu) wynosi około 3.5 Å. Ponadto cząsteczka gościa jest ułożona skośnie z jednoczesnym przesunięciem z centrum luki makrocyklicznej kaliksarenu. Umiejscowiona wewnątrz luki makrocyklicznej grupa metylowa cząsteczki alkoholu bierze udział w tworzeniu szeregu oddziaływań C−H···π z pierścieniami fenylowymi receptora. Liczba oddziaływań oraz ich parametry geometryczne zależą od położenia cząsteczki gościa wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. W strukturze o symbolu ELAWOD, cząsteczka gościa jest ustawiona prawie prostopadle do jednego z pierścieni fenylowych receptora. W tym przypadku w strukturze kompleksu inkluzyjnego obserwuje się tylko jeden kontakt C−H···π pomiędzy gościem a pierścieniem fenylowym receptora. Tabela oddziaływań C−H···π w dyskutowanych

powyżej strukturach przedstawiona jest w tabeli 24. Różnice w strukturze receptora oraz ułożeniu cząsteczki metanolu wewnątrz luki rezorcynarenowej przedstawione są graficznie na rysunku poniżej.



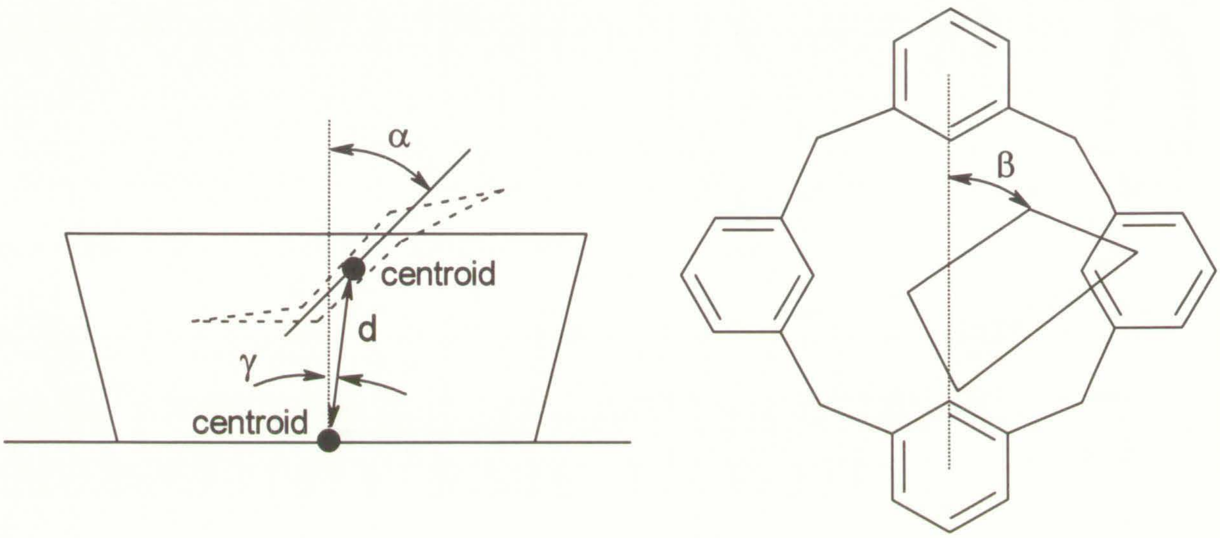
Rysunek 42. Złożona cząsteczka kompleksu inkluzyjnego kaliksarenów z metanolem rzut z góry (1) oraz z boku (2) i (3). Kolory reprezentują cząsteczki poszczególnych kompleksów, atomy tlenu cząsteczki metanolu zaznaczone są kolorem czerwonym.

– kompleksy inkluzyjne z jednopierścieniowymi związkami niearomatycznymi.

Grupa ta dotyczy kompleksów inkluzyjnych rezorcynarenów z małocząsteczkowymi (do 6 atomów) związkami cyklicznymi posiadającymi pojedynczy pierścień niearomatyczny. Wobec czego w tej grupie znajdują się m.in. kompleksy inkluzyjne z pirolidyną, piperazyną, morfoliną. Cząsteczki gościa kompleksów tej grupy charakteryzują się obecnością pofałdowanego pierścienia zdolnego do przyjmowania różnych konformacji. Wartości parametrów opisujących sposób ułożenia cząsteczek gościa wewnątrz luki makrocyklicznej receptora znajdują się w tabeli 25 natomiast znaczenie poszczególnych parametrów geometrycznych przedstawione są na schemacie 15. W tabeli przedstawione są również, zaczerpnięte z krystalograficznej bazy CSD, dane struktur kompleksów inkluzyjnych z kaliksarenami.

Tabela 25. Parametry geometryczne opisujące położenie cząsteczki gościa w luce makrocyklicznej receptora.

Struktura	α [°]	β [°]	γ [°]	d [Å]	Gość	Ref.
Struktura 4	75.429	19.720	5.277	4.225	pirolidyna	–
Struktura 6	32.465	65.535	13.270	4.260	piperazyna	–
Struktura 8	56.784	32.858	8.306	4.147	morfolina	–
ABIGOH	58.301	31.881	4.405	4.024	THF	88
NUNJUB	53.112	48.672	4.421	4.238	piperydyna	35
NUNJUB	86.376	36.787	0.717	4.453	piperydyna	35
QOFSAF	53.557	35.815	8.938	4.304	dioksan	89



Schemat 15. Parametry geometryczne opisujące położenie pierścieniowej cząsteczki gościa wewnątrz luki makrocyklicznej kaliksarenów.

Kompleksowane niearomatyczne związki cykliczne umiejscowione są wewnątrz luki makrocyklicznej receptorów kaliksarenowych znacznie płycej niż w przypadku małej cząsteczki metanolu. Odległość pomiędzy centroidem cząsteczki gościa a dnem luki makrocyklicznej (centroidem) wynosi średnio 4.2 Å. Cząsteczka gościa jest skośnie „wsunięta" do wnętrza luki makrocyklicznej receptora. Kąt pomiędzy płaszczyzną bazową makrocyklu a płaszczyzną opartą na niewodorowych atomach gości posiada wartość około 5°. Skośne ułożenie molekuł gościa jest również przyczyną przesunięcia gościa z centrum luki makrocyklicznej receptora odzwierciedlone wartościami kąta γ przedstawionymi w tabeli 25. Kolejną cechą strukturalną analizowanych kompleksów jest przekręcenie pierścienia cząsteczki gościa wewnątrz luki makrocyklicznej receptora o kąt powyżej 30°. Fakt ten jest spowodowany przyjmowaniem takiego położenia cząsteczki gościa, w którym możliwe jest utworzenie oddziaływań typu Donor–H···π z pierścieniami fenylowymi receptora. Mimo że budowa komplesowanych cząsteczek gościa dopuszcza tworzenie oddziaływań typu C–H···O z receptorem, poza jednym

wyjątkiem, nie obserwuje się ich obecności w strukturze kompleksów inkluzyjnych. Parametry geometryczne oddziaływań poszczególnych typów przedstawione są w poniższych tabelach.

Tabela 26. Oddziaływania C–H···O obserwowane w kompleksach inkluzyjnych kaliksarenów z niearomatycznymi związkami cyklicznymi [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
Struktura 6				
C(3G)-H(3G2)...O(3B)	0.99	2.55	3.470(4)	155
ABIGOH				
C(56)-H(85)...O(4)	0.98(3)	2.39(3)	3.28(3)	151(3)

Tabela 27. Oddziaływania C–H···π obserwowane w kompleksach inkluzyjnych kaliksarenów z niearomatycznymi związkami cyklicznymi [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
Struktura 4				
C(3G)-H(3G2)...B	0.99	2.8820	3.676(4)	137.93
Struktura 6				
N(1G)-H(1G1)...A	0.89(3)	2.60(3)	3.479(3)	175(2)
C(5G)-H(5G1)...B	0.99	2.5857	3.395(3)	139.00
C(6G)-H(6G1)...D	0.99	2.5595	3.501(3)	158.71
Struktura 8				
C(2G)-H(2G1)...A	0.99	2.6758	3.649(5)	167.18
N(1G)-H(1G)...B	0.89(6)	2.61(5)	3.432(4)	153(6)
C(2G)-H(2G2)...C	0.99	2.6573	3.589(6)	157.09
C(3G)-H(3G1)...D	0.99	2.5574	3.524(4)	165.31
NUNJUB^1				
C(61)-H(49)...Cg(1)	0.97	2.5143	3.411(8)	153.75
N(1)-H(67)...Cg(2)	0.89	2.5826	3.336(5)	142.44
C(60)-H(48)...Cg(4)	0.97	2.9871	3.806(5)	142.98
NUNJUB^2				
C(64)-H(55)...Cg(6)	0.97	2.9503	3.834(5)	152.12
C(65)-H(57)...Cg(8)	0.97	2.9603	3.758(5)	140.21
QOFSAF				
C(75)-H(117)...Cg(1)	0.97	2.6547	3.548(5)	153.33
C(76)-H(119)...Cg(4)	0.97	2.9718	3.779(4)	141.46
C(76)-H(120)...Cg(2)	0.969	2.8451	3.781(4)	162.69

indeksy **1, 2** odnoszą się do poszczególnych kompleksów inkluzyjnych obecnych w jednostce asymetrycznej

Rozpatrując powyższe dane można zauważyć znaczne odstępstwa parametrów w przypadku Struktury 4, Struktury 6 oraz NUNJUB^2. Spowodowane jest to udziałem cząsteczki gościa w tworzeniu dwóch lub trzech wiązań wodorowych z cząsteczkami znajdującymi się w bezpośrednim ich sąsiedztwie. Obecność wspomnianych wiązań wodorowych ma w tym przypadku niewątpliwy wpływ na strukturę kompleksu inkluzyjnego. Dla kompleksu inkluzyjnego kaliksarenu z THF'em (ABIGOH) obserwuje się tylko oddziaływanie C–H···O

wewnątrz luki makrocyklicznej receptora z atomem tlenu w dolnym pierścieniu. Dokładna analiza struktury pokazuje, że cząsteczka gościa znajduje się pomiędzy nieuporządkowanymi grupami t-butylowymi receptora bez możliwości utworzenia kontaktów z pierścieniami fenylowymi receptora.

– kompleksy inkluzyjne z jednopierścieniowymi związkami aromatycznymi.

Grupa ta dotyczy kompleksów inkluzyjnych rezorcynarenów z aromatycznymi związkami cyklicznymi posiadającymi pojedynczy pierścień składający się do 6 atomów. Cząsteczki gościa kompleksów tej grupy charakteryzują się obecnością płaskiego pierścienia posiadającego zdelokalizowaną chmurę elektronów π. Z tego też powodu cząsteczki te mogą brać udział w tworzeniu oddziaływań $\pi \cdots \pi$ z obecnymi wewnątrz luki makrocyklicznej receptora elektronami pierścieni fenylowych. Do grupy tej należą więc struktury kompleksów inkluzyjnych z imidazolem oraz pirazyną. Ułożenie cząsteczek gościa wewnątrz luki makrocyklicznej receptora opisane jest za pomocą analogicznych deskryptorów jak w przypadku cyklicznych gości niearomatycznych. Wartości poszczególnych parametrów przedstawione są w tabeli 28. W tabeli znajdują się także dane strukturalne kompleksów zarejestrowanych w bazie CSD. W przypadku małocząsteczkowych gości aromatycznych liczba struktur dostępnych w krystalograficznej bazie danych jest znacznie większa. Okazuje się jednak że w większości przypadków są to kompleksy inkluzyjne z powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami takimi jak toluen, pirydyna, nitrobenzen itp.

Analizując strukturę kompleksów przedstawionych w tabeli 28 można zauważyć, że centroid cząsteczki gościa znajduje się w porównywalnej odległości od dna luki makrocyklicznej receptora jak w przypadku kompleksach inkluzyjnych z niearomatycznymi związkami pierścieniowymi (4.2 Å). W przypadku kompleksów z aromatycznymi związkami pierścieniowymi, płaska cząsteczka gościa jest usytuowana wewnątrz luki makrocyklicznej receptora pod większym kątem tj. wynoszącym około 80°. Ułożona skośnie wewnątrz luki makrocyklicznej cząsteczka gościa jest nieznacznie przesunięta z nad centrum luki makrocyklicznej receptora. Ponadto w strukturze kompleksu obserwuje się obrócenie molekuły gościa względem naprzeciwległych pierścieni fenylowych kaliksarenu. W tabeli 28 można również odnotować parametry strukturalne, które posiadają wartości znacznie różniące się od pozostałych. W pewnych przypadkach centroid cząsteczki gościa znajduje się w odległości dochodzącej nawet do 5.8 Å od centroidu luki makrocyklicznej receptora. Ponadto cząsteczka

gościa znajduje się dokładnie w centrum luki makrocyklicznej kaliksarenu oraz jest prostopadła do płaszczyzny opartej na zwornikowych atomach węgla. Przypadki te dotyczą kompleksów inkluzyjnych kaliksarenów z benzenem lub jego pochodnymi (toluen, p-ksylen, p-chlorotoluen). Zwiększona podległość pomiędzy centroidami jest konsekwencją sposobu inkluzji cząsteczki gościa, w której podstawnik metylowy pionowo usytuowanego gościa znajduje się głęboko wewnątrz luki makrocyklicznej receptora.

Tabela 28. Parametry geometryczne opisujące położenie cząsteczki gościa w luce makrocyklicznej receptora.

Struktura	α [°]	β [°]	γ [°]	D [Å]	Gość	Ref.
Struktura 5	70.207	20.819	9.021	3.939	imidazol	–
Struktura 7	61.254	27.918	11.404	4.259	pirazyna	–
EMOZOV	63.593	27.473	11.955	4.124	imidazol	45
EMOZUB	75.223	15.240	5.836	3.766	1,2,4 triazol	45
BHPMYC01	90	22.806	0	5.357	toluen	90
BHPMYC01	90	26.424	0	5.503	toluen	90
GILCAF&	89.952	2.891	1.569	4.369	pirydyna	91
LOPKEG	90	1.386	0	5.893	p-ksylen	92
NAPCEM	68.605	40.345	3.793	4.336	nitrobenzen	93
NEPQUU	84.069	10.958	6.021	4.758	benzen	94
QAHNAO	90	0	8.577	5.622	p-chlorotoluen	95
REFPAT	77.87	20.478	2.497	4.357	pirydyna	96
RUFPIR	69.526	40.191	3.762	4.324	nitrobenzen	97
SIVMEP&	76.957	14.478	6.463	4.236	pirydyna	98
SIVMEP10&	76.489	15.407	6.612	4.247	pirydyna	99
TOFYAO&	90	9.135	0	5.450	toluen	100
XELXUH	74.65	28.391	8.637	5.792	p-ksylen	101
XULJET&	90	43.311	0	4.76	benzen	102
YAGVIL	86.403	21.349	2.955	4.635	fluorobenzen	103
YAGVIL01	90	22.659	0	4.632	fluorobenzen	104
ZIDPAD	89.296	5.745	5.073	4.708	toluen	105
EMUBAP	53.821	35.731	11.656	4.145	pirydyna	45
EMUBET	51.317	38.64	14.471	4.336	pirazyna	45

& - struktury niekompletne nie podlegające analizie oddziaływań

Inkludowana wewnątrz luki makrocyklicznej cząsteczka gościa zajmuje położenie umożliwiające utworzenie dwóch grup słabych oddziaływań z elektronami π pierścieni fenylowych receptora. Do pierwszej grupy należą słabe oddziaływania C–H···π lub N–H···π. W strukturze kompleksów inkluzyjnych obserwowane są średnio dwa do trzech tego typu kontaktów. Wyjątkiem są tutaj kompleksy inkluzyjne kawitandów, w których grupy funkcyjne „spinające" atomy tlenu w górnym pierścieniu posiadają w swojej strukturze pierścienie aromatyczne. W takiej sytuacji liczba kontaktów atomów wodoru gościa z elektronami π receptora jest większa. W drugiej grupie znajdują się oddziaływania π···π zdelokalizowanych

chmur elektronowych gościa i jednego z pierścieni fenylowych kaliksarenu. Okazuje się jednak, że obserwowane oddziaływania są raczej słabe. Z wyjątkiem dwóch struktur nie obserwuje się natomiast wiązań wodorowych utworzonych pomiędzy receptorem a znajdującym się w jego luce makrocyklicznej cząsteczką gościa. W tabelach załączonych poniżej znajdują się wartości poszczególnych parametrów opisujących budowę oddziaływań dyskutowanych w powyższym tekście.

Tabela 29. Oddziaływania π···π obserwowane w kompleksach inkluzyjnych kaliksarenów z aromatycznymi związkami cyklicznymi [Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)- Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)- Cg(J)...⊥Cg(J))
Struktura 5				
B...G	3.7497(14)	7.22	17.97	23.60
Struktura 7				
D...G	3.7060(13)	2.24	24.02	22.12
EMOZOV				
Cg(1)...Cg(g)	3.8634(10)	8.12	26.70	25.27
EMOZUB				
Cg(3)...Cg(g)	3.5686(14)	3.60	23.79	27.05
NAPCEM				
Cg(1)...Cg(g)	4.4676(18)	34.98	9.26	38.03
REFPAT				
Cg(2)...Cg(g)	4.453(4)	33.38	24.93	56.66
Cg(4)...Cg(g)	4.260(4)	14.91	27.80	33.37
RUFPIR				
Cg(1)...Cg(g)	4.456(2)	35.59	9.56	38.80
YAGVIL				
Cg(7)...Cg(g)	4.326(6)	19.90	26.00	40.44
YAGVIL01				
Cg(2)...Cg(g)	3.9777	21.56	12.19	26.10
Cg(5)...Cg(g)	4.2957	20.53	25.34	43.16
EMUBAP				
Cg(3)...Cg(g)	3.720(2)	6.42	19.25	12.86
EMUBET				
Cg(1)...Cg(g)	3.661(4)	8.14	22.45	14.42

Tabela 30. Oddziaływania C–H···O obserwowane w kompleksach inkluzyjnych kaliksarenów z aromatycznymi związkami cyklicznymi [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
LOPKEG				
C(36)-H(29)...O(5)	1.09	2.39	3.370(12)	149
RUFPIR				
C(11)-H(19)...O(5)	1.08	2.59	3.640(8)	164
C(32)-H(27)...O(5)	1.09	2.42	3.463(8)	159

Tabela 31. Oddziaływania C–H···π oraz N–H···π obserwowane w kompleksach inkluzyjnych kaliksarenów z aromatycznymi związkami cyklicznymi [Å i °].

D-H…Cg	d(D-H)	d(H…Cg)	D(D…Cg)	<(D-H…Cg)
Struktura 5				
N(1G)-H(1G)...A	0.88	2.4018	3.195(2)	150.02
Struktura 7				
C(3G)-H(3G)...C	0.95	2.8184	3.660(3)	148.14
EMOZOV				
C(38)-H(34)...Cg(2)	0.95	2.3868	3.201(2)	143.32
EMOZUB				
C(37)-H(42)...Cg(2)	0.95	2.8109	3.663(3)	149.72
N(2)-H(44)...Cg(4)	0.88	2.7785	3.556(3)	147.99
LOPKEG				
C(39)-H(33)...Cg(1)	0.96	2.9121	3.724(9)	143.11
NAPCEM				
C(39)-H(39)…Cg(3)	1.08	2.8267	3.608(4)	129.12
C(40)-H(40)…Cg(4)	1.08	2.6540	3.553(4)	140.19
NEPQUU				
C(53)-H(57)… Cg(4)	0.95	2.9580	3.810(6)	150.35
QAHNAO				
C(31)-H(28)...Cg(2)	0.950(11)	2.936(8)	3.850(8)	161.9(7)
REFPAT				
C(48)-H(46)...Cg(3)	0.95	2.5848	3.532(9)	174.47
C(49)-H(47)...Cg(2)	0.95	2.8703	3.429(8)	118.61
RUFPIR				
C(55)-H(35)...Cg(3)	1.08	2.8715	3.620(5)	126.37
C(60)-H(36)...Cg(4)	1.08	2.6587	3.539(4)	139.54
XELXUH				
C(64)-H(44)...Cg(4)	0.96(2)	2.925(18)	3.775(17)	148(2)
C(64)-H(45)...Cg(3)	0.96(3)	2.82(2)	3.70(2)	152.8(17)
YAGVIL				
C(92)-H(34)...Cg(1)	1.048(14)	2.833(12)	3.702(12)	140.5(9)
C(93)-H(35)...Cg(12)	1.065(13)	2.605(11)	3.568(10)	150.1(10)
C(94)-H(36)...Cg(8)	1.075(11)	2.770(12)	3.596(11)	133.5(9)
YAGVIL01				
C(49)-H(19)...Cg(6)	0.98	2.8438	3.6799	144.13
C(49)-H(19)...Cg(7)	0.98	2.8438	3.6799	144.13
ZIDPAD				
C(10)-H(9)...Cg(g)	0.96	2.9186	3.856(9)	165.01
C(30)-H(30)...Cg(g)	0.96	2.6229	3.497(6)	151.15
C(48)-H(56)...Cg(4)	0.96	2.7808	3.736(8)	170.94
C(52)-H(60)...Cg(2)	0.96	2.6206	3.516(7)	154.87
EMUBAP				
C(37)-H(41)...Cg(2)	0.95	2.5309	3.417(4)	155.09
C(38)-H(42)...Cg(1)	0.95	2.8448	3.657(4)	143.92
C(39)-H(43)...Cg(4)	0.95	2.7582	3.572(4)	144.20
EMUBET				
C(39)-H(35)...Cg(2)	0.95	2.8651	3.645(9)	140.09
C(40)-H(36)...Cg(4)	0.95	2.9301	3.698(8)	138.87

– kompleksy z cząsteczkami gościa o strukturze policyklicznej.

Tabela 32. Parametry geometryczne opisujące położenie cząsteczki gościa w luce makrocyklicznej receptora.

Struktura	α [°]	β [°]	γ [°]	d [Å]&	Gość	Ref.
Struktura 9	66.597	22.995	6.9140	4.165	chinolina	–
Struktura 11_1	67.862	23.937	20.470	5.311	chinolina	–
Struktura 11_1	82.095	12.348	21.779	5.467	chinolina	–
Struktura 11_2	62.981	25.970	30.102	5.848	chinolina	–
Struktura 11_2	76.368	12.564	12.187	5.022	chinolina	–
Struktura 12	83.582	14.021	29.129	5.895	chinolina	–
Struktura 12	87.785	10.440	12.897	5.200	chinolina	–
Struktura 13*	85.735	6.847	20.740	5.262	metylowiologen	–
Struktura 13*	71.129	20.465	27.392	5.315	metylowiologen	–
Struktura 14	87.927	2.751	3.320	4.300	metylowiologen	–
Struktura 15	86.549	5.393	1.215	4.465	metylowiologen	–
NEMPOK	80.848	12.871	14.176	4.994	kofeina	106
HIWNIK	62.260	32.234	8.255	4.126	2,2'-bipirydyl	107
QUQPUN	51.205	39.221	11.018	4.493	4,4'-bipirydyl	108
YENQOX	61.167	35.632	10.453	4.301	hydroksybenzimidazol	38
IKARUH*	65.296	27.140	30.461	5.326	4,4' bipirylideno-di-ium	44
IKARUH*	89.172	7.459	16.845	5.349	4,4' bipirylideno-di-ium	44
IKASAO	88.327	1.832	5.295	4.502	4,4' bipirylideno-di-ium	44
AMIWUO	85.203	5.502	1.073	4.117	alizaryna	109
ELIWUR	62.056	28.211	11.811	4.673	1,4-bis(4-pyridyl)buta-1,3-dien	110
ELIXAY	85.164	15.618	1.519	4.532	1,4-bis(4-pyridyl)buta-1,3-dien	110
ELIXEC	66.877	25.623	5.495	4.726	4,4'-bipirydyl	110
ELIYAZ	80.451	21.797	4.157	4.762	1,4-bis(2-(4-pyridylo)etynylo) benzen	110
ENEBII	83.910	31.699	3.122	4.463	benzyl	111
ITAMOF	63.851	26.014	7.416	4.031	1,4-dimetylo-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]oktan	42

& - odległość liczona do centroidu pierścienia aromatycznego gościa znajdującego się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora

***** - cząsteczka gościa ułożona prawie równolegle względem płaszczyzny bazowej makrocyklu

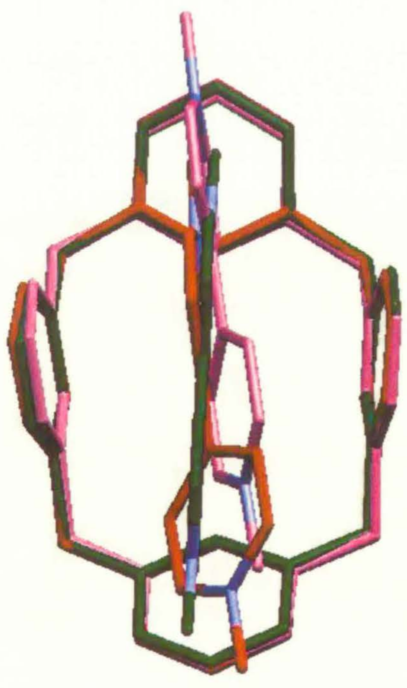
indeksy **1** i **2** określające cząsteczkę kaliksarenu w jednostce asymetrycznej

Struktury krystaliczne kompleksów znajdujących się w tej grupie charakteryzują się inkluzją molekuły gościa posiadającej w swojej budowie więcej niż jeden pierścień niearomatyczny lub aromatyczny. Pierścienie składowe mogą być ze sobą sprzężone jak w przypadku chinoliny oraz izochinoliny lub izolowane jak w przypadku metylowiologenu. Cząsteczki gościa posiadających w swojej budowie izolowane pierścienie aromatyczne charakteryzują się możliwością występowania w różnych konformacjach. Natomiast policykliczne związki aromatyczne posiadające w swojej strukturze sprzężone pierścienie

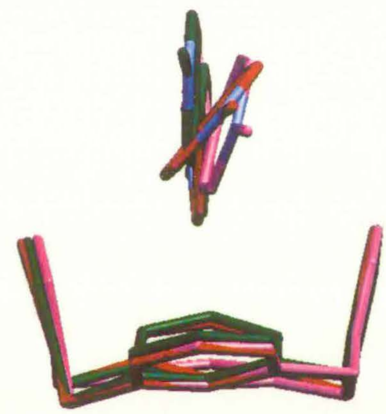
aromatyczne są płaskie, w których delokalizacja elektronów π obejmuje duży zakres cząsteczki. W tabeli 32 przedstawione są parametry opisujące położenie pierścienia gościa znajdującego się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. Znaczenie poszczególnych parametrów jest analogiczne z dwoma powyższymi grupami kompleksów inkluzyjnych.

Cząsteczki gościa w przedstawionych powyżej kompleksach charakteryzują się niekiedy rozbudowaną strukturą. Związki te z wyjątkiem struktury AMIWUO kompleksowane są przez kaliksareny, które nie posiadają rozbudowanych podstawników w górnym pierścieniu. Z tego też powodu analiza struktury kompleksów oraz oddziaływań gość-receptor jest bardziej złożona. W większości przypadków w luce makrocyklicznej receptora posiadającego konformację zniekształconej korony znajduje się jeden z pierścieni aromatycznych skośnie zorientowanej względem płaszczyzny bazowej kaliksarenu cząsteczki gościa. W tych przypadkach parametry opisujące położenie pierścienia aromatycznego gościa w luce receptora posiadają porównywalne wartości jak w przypadku kompleksów z jednopierścieniowymi związkami aromatycznymi.

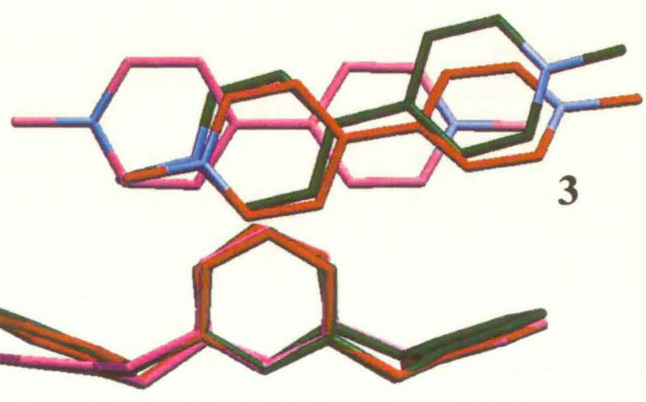
1



2



3



Rysunek 43. Nałożone struktury kompleksów inkluzyjnych rezorcynarenów z metylowiologenem. Rzut z góry (1) oraz z boku (2), (3). Atomy azotu cząsteczki gościa zaznaczone są kolorem błękitnym.

Odmienną strukturę obserwuje się natomiast w przypadku kompleksów inkluzyjnych kaliksarenów z bipirydylem oraz metylowiologenem. Dotyczy to zarówno form obojętnych jak i

jonowych gościa. Receptor przyjmuje konformację łódkową lub do niej zbliżoną, co wiąże się z zerwaniem części lub nawet wszystkich wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Cząsteczka gościa znajduje się pomiędzy pierścieniami fenylowymi receptora ustawionymi prawie prostopadle względem płaszczyzny bazowej makrocyklu. Inkluzji ulega jeden z pierścieni aromatycznych prawie pionowo „wsuniętej" cząsteczki gościa. W pewnych przypadkach kompleksowaniu ulega cała cząsteczka gościa zajmując wtedy niemal równoległą pozycję względem płaszczyzny bazowej makrocyklu. Kolejną cechą rozpatrywanych kompleksów są różnice w konformacji skompleksowanych dwupierścieniowych cząsteczek gościa. Mobilność konformacyjna receptora i gościa powoduje, że struktura rozpatrywanych kompleksów inkluzyjnych różni się miedzy sobą niekiedy bardzo istotnie. Różnice w budowie wspomnianych kompleksów przedstawione są graficznie na rysunku 43 na przykładzie prezentowanych w pracy kompleksów inkluzyjnych rezorcynarenów z metylowiologenem.

Drugą grupą kompleksów posiadających odmienną strukturę są kompleksy inkluzyjne kaliks[4]rezorcynarenów z chinoliną o stechiometrii 1:2. Kompleksowaniu ulega połączona ze sobą oddziaływaniami $\pi \cdots \pi$ obejmującymi obydwa pierścienie aromatyczne para cząsteczkowa. Rozmiar pary cząsteczkowej jest spory wobec czego jest ona umiejscowiona płytko wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. Kompleksy kaliksarenów a szczególnie kaliks[4]arenów o stechiometrii 1:2 z cząsteczkami nie będącymi powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami są niezmiernie rzadkie.

Znajdujące się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora cząsteczki gościa biorą udział w tworzeniu szeregu słabych oddziaływań, których charakterystyki geometryczne zostały przedstawione w tabelach poniżej. Jednak w przypadku rozpatrywanych w tym miejscu kompleksów tylko niewielka cześć cząsteczki gościa znajduje się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. Z tego tez powodu wpływ cząsteczek znajdujących się w pobliżu ma istotny wpływ na strukturę samego kompleksu inkluzyjnego. W większości przypadków liczba obserwowanych oddziaływań z okolicznymi cząsteczkami znacznie przewyższa liczbę oddziaływań pomiędzy receptorem a znajdującą się w jego luce makrocyklicznej cząsteczką gościa.

Tabela 33. Oddziaływania C−H···π obserwowane w kompleksach inkluzyjnych kaliksarenów z aromatycznymi związkami cyklicznymi [Å i °].

D-H…Cg	d(D-H)	d(H…Cg)	d(D…Cg)	<(D-H…Cg)
Struktura 9				
C(2G)-H(2G)...B	0.95	2.7075	3.542(2)	146.99
C(3G)-H(3G)...C	0.95	2.8844	3.5191(19)	125.19
C(4G)-H(4G)...D	0.95	2.4604	3.358(2)	157.66
Struktura 11				
C(2G2)-H(2G2)...A1	0.95	2.9259	3.499(5)	120.01
C(3G2)-H(3G2)...A1	0.95	2.9491	3.523(5)	120.14
Struktura 12				
C(4G)-H(4G)...C	0.95	2.7511	3.391(4)	125.53
C(13G)-H(13G)...D	0.95	2.9721	3.781(4)	143.82
Struktura 13				
C(11G)-H(11G)...B	0.95	2.8615	3.779(3)	162.60
C(14G)-H(14G)...D	0.95	2.4376	3.320(3)	154.29
Struktura 14				
C(3G)-H(3G)...A	0.95	2.9846	3.258(5)	98.16
C(1G)-H(1G2)...B	0.98	2.8805	3.474(4)	119.85
C(3G)-H(3G)...C	0.95	2.9998	3.300(5)	100.02
Struktura 15				
C(4G)-H(4G)...B	0.95	2.6804	3.559(7)	154.08
C(1G)-H(1G1)...D	0.98	2.9099	3.368(7)	109.68
C(1G)-H(1G2)...D	0.98	2.9208	3.368(7)	108.87
NEMPOK				
C(46)-H(50)…Cg(4)	0.93	2.6389	3.519(4)	158.19
C(49)-H(58)…Cg(1)	0.96	2.7818	3.412(4)	123.93
C(49)-H(59)…Cg(3)	0.96	2.6925	3.510(4)	143.24
HIWNIK				
C(39)-H(37)...Cg(1)	0.93	2.6099	3.343(3)	136.07
C(40)-H(38)...Cg(2)	0.93	2.8541	3.488(3)	126.45
YENQOX				
C(34)-H(20)...Cg(3)	0.95	2.7494	3.460(6)	132.30
IKARUH				
C(37)-H(38)...Cg(1)	0.968(12)	2.798(12)	3.6958(13)	154.6(9)
C(42)-H(42)...Cg(4)	0.949(12)	2.458(12)	3.3031(13)	148.3(10)
IKASAO				
C(33)-H(35)...Cg(1)	0.95	2.8841	3.247(4)	103.99
C(33)-H(35)...Cg(3)	0.95	2.9433	3.353(3)	107.46
C(34)-H(36)...Cg(2)	0.95	2.9231	3.862(3)	170.12
ELIWUR				
C(46)-H(32)...Cg(3)	0.93	2.7515	3.6147(18)	154.82
ELIXEC				
C(28)-H(20)...Cg(6)	0.93	2.9685	3.2788(19)	101.22
C(37)-H(28)...Cg(1)	0.93	2.8245	3.671(2)	151.97
ELIYAZ				
C(57)-H(40)...Cg(2)	0.93	2.8673	3.771(2)	164.45
ENEBII				
C(71)-H(55)...Cg(3)	1.06(4)	2.81(4)	3.686(5)	140(3)

D-H…Cg	d(D-H)	d(H…Cg)	d(D…Cg)	<(D-H…Cg)
ITAMOF				
C(56)-H(78)...Cg(4)	0.95	2.8401	3.632(7)	141.58
C(57)-H(79)...Cg(1)	0.95	2.6864	3.306(8)	123.47
C(58)-H(80)...Cg(2)	0.95	2.5610	3.459(7)	157.72
AMIWUO				
C(72)-H(119)...Cg(4)	0.95	2.5705	3.490(7)	163.29
C(73)-H(121)...Cg(3)	0.95	2.8863	3.199(7)	100.49
C(74)-H(122)...Cg(6)	0.95	2.6703	3.545(7)	153.41

Tabela 34. Oddziaływania C–H···O oraz C–H···N obserwowane w kompleksach inkluzyjnych kaliksarenów z aromatycznymi związkami cyklicznymi [Å i °].

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(D-H…A)
Struktura 11				
C(5G2)-H(5G2)...O(3B1)	0.95	2.46	3.367(5)	160
Struktura 12				
C(3G)-H(3G)...O(3D)	0.95	2.41	3.181(4)	139
C(6G)-H(6G)...O(5B)	0.95	2.50	3.370(4)	153
C(16G)-H(16G)...O(3B)	0.95	2.57	3.462(4)	157
Struktura 14				
C(1G)-H(1G1)...O(5A)	0.98	2.41	3.298(5)	151
C(7G)-H(7G)...O(3A)	0.95	2.35	3.224(5)	153
Struktura 15				
C(1G)-H(1G1)...O(5C)	0.98	2.56	3.402(7)	143
C(1G)-H(1G2)...O(3A)	0.98	2.41	3.303(7)	152

Tabela 35. Oddziaływania π···π obserwowane w strukturze kompleksów inkluzyjnych kaliksarenów z aromatycznymi związkami cyklicznymi [Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)...⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
Struktura 9				
A...G_1	4.0058(10)	6.84	16.06	22.89
Struktura 11				
C1...$G1_1$	4.252(3)	19.66	24.84	44.29
A2...$G3_1$	4.280(3)	28.81	23.70	51.21
G1...G2	3.872	15.469	22.098	12.13
G3...G4	4.028	12.395	30.217	17.93
Struktura 12				
G1...G2	3.842	9.422	20.27	16.088
Struktura 14				
A...G_1	4.020(2)	12.91	31.79	44.68
C...G_1	4.087(3)	14.51	33.37	47.22
C...G_2^1	3.737(2)	5.51	30.05	24.60
D...G_2	4.474(2)	48.29	22.04	52.45
Struktura 15				
A...G_1	4.099(3)	9.98	34.86	44.82
C...G_1	4.209(3)	15.84	34.57	50.33

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
HIWNIK				
Cg(4)...Cg(g)	3.8605(13)	14.77	23.06	26.50
QUQPUN				
Cg(3)...Cg(g)	4.443(4)	25.62	47.53	31.07
Cg(4)...Cg(g)	3.864(4)	14.29	28.02	15.15
YENQOX				
Cg(4)...Cg(g)	4.004(4)	19.33	17.96	29.57
IKASAO				
Cg(1)...Cg(g)	4.1130(19)	11.04	36.43	47.47
Cg(3)...Cg(g)	4.2527(18)	11.45	37.74	48.84
ELIWUR				
Cg(2)...Cg(g)	3.9503(9)	8.21	35.66	28.28
ELIXAY				
Cg(1)...Cg(g)	4.4318(11)	27.74	26.60	52.43
Cg(3)...Cg(g)	4.2623(12)	18.45	34.37	44.45
ELIXEC				
Cg(4)...Cg(g)	4.1055(11)	16.82	45.07	30.85
ELIYAZ				
Cg(1...Cg(g)	4.4483(11)	23.17	27.73	42.14
ENEBII				
Cg(2)...Cg(g)	4.422(3)	38.18	15.83	48.73
ITAMOF				
Cg(1)...Cg(g)	4.437(4)	45.14	17.40	62.51
Cg(3)...Cg(g)	3.700(4)	3.92	23.83	19.94
AMIWUO				
Cg(1)...Cg(g1)	4.202(4)	2.01	37.00	38.11
Cg(1)...Cg(g2)	3.463(4)	0.28	16.78	17.07
Cg(1)...Cg(g3)	4.394(4)	2.70	40.04	42.17
Cg(2)...Cg(g1)	4.383(4)	3.62	42.61	39.08
Cg(2)...Cg(g2)	3.387(4)	2.03	8.68	6.67
Cg(2)...Cg(g3)	3.937(4)	2.89	30.78	31.23
Cg(3)...Cg(g1)	4.057(4)	11.98	35.37	47.31
Cg(5)...Cg(g1)	3.937(4)	4.61	34.50	39.10

– kompleksy inkluzyjne ze związkami posiadającymi podstawniki metylowe przy atomie węgla lub azotu o hybrydyzacji sp3.

Grupa ta dotyczy kompleksów, w których zachodzi inkluzja fragmentu cząsteczki gościa posiadającego atom azotu lub węgla o hybrydyzacji sp3 z przyłączonymi podstawnikami metylowymi. Liczba podstawników metylowych przy rozpatrywanym atomie może wynosić dwa lub trzy. W grupie tej wobec tego znajduje się kompleks inkluzyjny rezorcynarenu z TMED'ą. Parametry geometryczne opisujące położenie fragmentu wewnątrz luki receptora przedstawione są w tabeli 36. W przypadku tej grupy struktur centroid oraz równanie

płaszczyzny dla których wyznaczono wartości poszczególnych kątów zostały oparte na atomie centralnym grupy oraz dwóch atomach węgla grup metylowych znajdujących się najgłębiej wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. W tabeli znajdują się również dane dotyczące dwóch kompleksów inkluzyjnych znajdujących się w krystalograficznej bazie danych.

Tabela 36. Parametry geometryczne opisujące położenie fragmentu cząsteczki gościa w luce makrocyklicznej receptora.

Struktura	α [°]	β [°]	γ [°]	d [Å]	Gość	Ref.
Struktura 16	77.851	33.097	5.681	3.719	TMED	–
GOFGOX[&]	57.910	32.989	8.046	4.074	ester 3-fenylopropionowy kwasu cholinowego	49
GOFGOX[&]	82.566	44.222	10.800	3.879	ester 3-fenylopropionowy kwasu cholinowego	49
REDKIU	86.504	28.769	3.541	3.716	acetylocholina	48

& - struktury niekompletne podlegające uproszczonej analizie oddziaływań

Tabela 37. Oddziaływania C–H···π obserwowane w strukturze kompleksów inkluzyjnych kaliksarenów z gości posiadającymi grupy metylowe [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
Struktura 16				
C(1G)-H(1G1)...B	0.98	2.5421	3.408(4)	147.38
C(2G)-H(2G3)...C	0.98	2.6342	3.512(4)	149.15
C(2G)-H(2G1)...D	0.98	2.9006	3.430(4)	114.90
GOFGOX[1]				
C(86)-??...Cg(1)	–	–	3.410	–
C(86)-??...Cg(2)	–	–	3.373	–
C(86)-??...Cg(3)	–	–	4.444	–
C(86)-??...Cg(4)	–	–	4.517	–
GOFGOX[2]				
C(99)-??...Cg(1)	–	–	3.726	–
C(99)-??...Cg(2)	–	–	3.892	–
C(99)-??...Cg(3)	–	–	3.706	–
C(99)-??...Cg(4)	–	–	3.653	–
REDKIU				
C(42)-??...Cg(1)	–	–	3.629	–
C(42)-??...Cg(2)	–	–	3.348	–
C(41)-??...Cg(3)	–	–	3.871	–
C(41)-??...Cg(4)	–	–	3.596	–

indeksy **1, 2** odnoszą się do poszczególnych cząsteczek kompleksów obecnych w jednostce asymetrycznej

Rozpatrywane cząsteczki są kompleksowane przez kaliksaren posiadający konformację zniekształconej korony. Odległość centroidu gościa od dna luki makrocyklicznej receptora wynosi około 3.7Å. Jest to wartość pośrednia pomiędzy głębokością inkluzji małej cząsteczki metanolu a większymi związkami cyklicznymi. Do wnętrza luki makrocyklicznej wprowadzone są dwie grupy metylowe znajdujące się przy atomie azotu. Centroid atomów jest przesunięty z nad centrum luki makrocyklicznej receptora. Inkludowane grupy metylowe zajmują położenie umożliwiające utworzenie szeregu oddziaływań C−H···π z elektronami grup fenylowych receptora, których parametry geometryczne przedstawione są w tabeli 37. Niestety w bazie CSD nie ma kompletnych struktur z cząsteczkami o w rozpatrywanej budowie. Z tego też powodu w tabeli 35 znajdują się fragmentaryczne dane dwóch kompleksów. Ich obecność mimo wszystko uzupełnia informacje na temat oddziaływań C−H···π obserwowanych w kompleksach inkluzyjnych tej grupy.

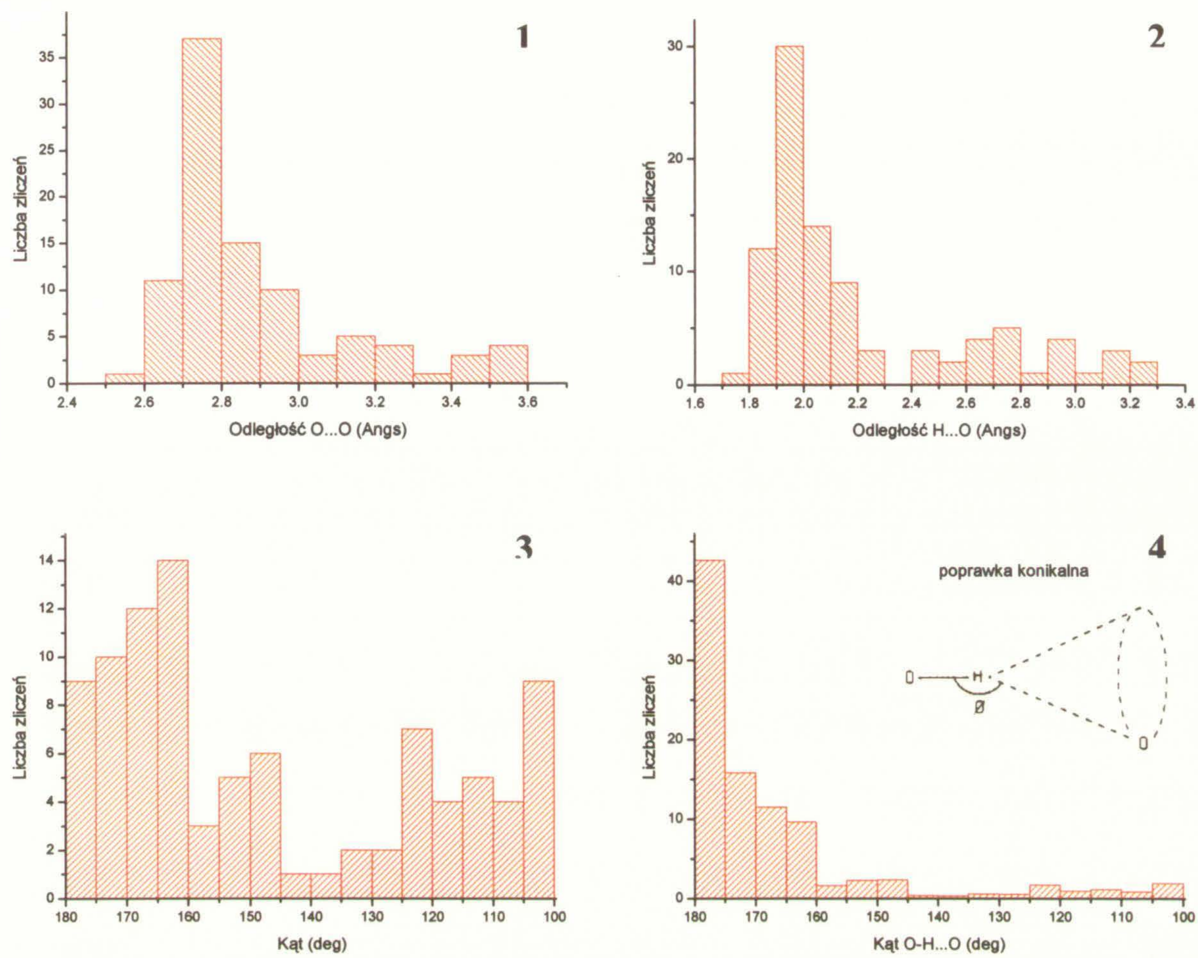
4.3 Struktura upakowania w cząsteczek w sieci krystalicznej

Ostatnim etapem analizy przedstawionych struktur jest badanie upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej. Budowa cząsteczek TMR i TER umożliwia ich udział w tworzeniu systemu wiązań wodorowych. Nawet jeżeli cząsteczka receptora posiada maksymalną liczbę intramolekularnych wiązań wodorowych to grupy hydroksylowe nadal są niewysycone i mogą brać udział w tworzeniu kolejnych wiązań wodorowych zarówno jako donor jak i akceptor. Cecha ta odgrywa istotną rolę podczas organizacji cząsteczek w sieci krystalicznej. Na szczególną uwagę zasługują intermolekularne wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami receptora. Tabela intermolekularnych wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami rezorcynarenów obserwowanych w strukturach przedstawiona jest na następnej stronie.

Wynikiem analizy intermolekularnych wiązań wodorowych obserwowanych w strukturach krystalicznych kaliksarenów obecnych z strukturalnej bazie danych Cambridge (CSD) są histogramy przedstawione na wykresie 5. Histogramy odległości O···O oraz O···H posiadają maksimum w tych samych przedziałach odległości jak w przypadku wewnątrzcząsteczkowych wiązaniach wodorowych. Natomiast poprawiony histogram kąta O−H···O posiada bardzo wysokie maksimum dla wartości kąta bliskiego 180°.

Tabela 38. Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami receptorów w strukturach prezentowanych w części doświadczalnej [Å i °].

D-H···A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
Struktura 1				
O(3B)-H(3B)...O(3C)	0.84	1.96	2.7803(18)	164.7
O(3D)-H(3D)...O(3A)	0.84	1.95	2.7805(18)	167.8
O(5B)-H(5B)...O(5A)	0.84	1.95	2.7456(18)	156.8
O(5D)-H(5D)...O(5C)	0.84	1.99	2.7766(18)	156.4
Struktura 2				
O(3C)-H(3C)...O(5D)	0.84	1.87	2.7044(14)	170.3
O(3D)-H(3D)...O(3B)	0.84	2.14	2.9614(15)	165.7
Struktura 3				
O(3B)-H(3B)...O(5D)	0.84	1.88	2.7222(16)	174.8
O(3C)-H(3C)...O(3D)	0.84	1.94	2.7514(16)	162.7
Struktura 4				
O(5B)-H(5B)...O(5D)	0.84	1.88	2.656(2)	152.3
O(5C)-H(5C)...O(5A)	0.84	1.81	2.647(2)	171.3
O(5D)-H(5D)...O(5A)	0.84	1.63	2.463(2)	172.1
Struktura 5				
O(3C)-H(3C)...O(3D)	0.84	1.95	2.764(2)	164.5
Struktura 6				
O(3C)-H(3C)...O(3D)	0.84	1.72	2.543(2)	164.5
O(3B)-H(3B)...O(3D)	0.84	1.67	2.498(2)	167.6
Struktura 7				
O(3A)-H(3A)...O(3B)	0.84	1.95	2.759(2)	162.1
O(5C)-H(5C)...O(5B)	0.84	2.01	2.815(2)	160.4
Struktura 8				
O(3A)-H(3A)...O(3C)	0.84	1.70	2.512(3)	162.3
O(3B)-H(3B)...O(3D)	0.84	1.63	2.468(3)	177.1
Struktura 10				
O(3A1)-H(3A1)...O(5B2)	0.84	1.93	2.760(2)	169.6
O(3C1)-H(3C1)...O(5D2)	0.84	1.83	2.632(2)	159.1
O(5A1)-H(5A1)...O(3D2)	0.84	1.99	2.813(3)	165.3
O(5C1)-H(5C1)...O(3B2)	0.84	1.95	2.774(2)	165.9
O(3A2)-H(3A2)...O(5B1)	0.84	2.02	2.832(2)	160.9
O(3C2)-H(3C2)...O(5D1)	0.84	1.95	2.788(2)	175.5
O(5A2)-H(5A2)...O(3D1)	0.84	1.93	2.759(2)	171.3
O(5C2)-H(5C2)...O(3B1)	0.84	1.86	2.643(2)	153.9
Struktura 13				
O(5A)-H(5A)...O(3B)	0.84	1.92	2.755(3)	172.1
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.95	2.764(2)	164.0
O(5C)-H(5C)...O(3D)	0.84	2.04	2.880(3)	176.3
Struktura 16				
O(5A)-H(5A)...O(5C)	0.84	1.93	2.761(3)	171.1
O(5B)-H(5B)...O(5D)	0.84	1.76	2.559(3)	157.5
O(5C)-H(5C)...O(5D)	0.84	1.64	2.479(3)	172.2



Wykres 5. Histogramy parametrów geometrycznych intermolekularnego wiązania wodorowego obserwowanego w strukturach rezorcynarenów zarejestrowanych w bazie CSD.

Cechą charakterystyczną powyższych histogramów jest występowanie swego rodzaju „ogonowania" tzn. występowanie sporej grupy wiązań wodorowych, dla których odległość pomiędzy atomami tlenu oraz atomem wodoru donorowej grupy hydroksylowej a akceptorowym atomem tlenu jest większa od optymalnej oraz wartości kątów zawierających się w przedziale 170÷100°. Powyższa obserwacja wynika z faktu, że cząsteczki rezorcynarenów lub kompleksów rezorcynarenów upakowując się w sieci krystalicznej dążą do utworzenia maksymalnej liczby wiązań wodorowych posiadających optymalne parametry geometryczne. Jednak nie we wszystkich przypadkach jest to możliwe i obserwowane są również intermolekularne wiązania wodorowe w strukturach rezorcynarenów posiadające geometrię daleką od optymalnej.

Drugą bardzo istotną grupą wiązań wodorowych jest tzw. interkompleksowe wiązanie wodorowe[45]. Wiązanie to polega na tym, że znajdująca się wewnątrz luki makrocyklicznej

receptora cząsteczka gościa bierze udział w tworzeniu wiązania wodorowego z cząsteczką kompleksu inkluzyjnego znajdującą się w sąsiedztwie. Z tym, że wiązanie to tworzone jest z przeważnie z cząsteczką receptora. Tabela interkomplesowych wiązań wodorowych znajduje się poniżej.

Tabela 39. Interkompleksowe wiązania wodorowe w strukturach prezentowanych w części doświadczalnej [Å i °].

D-H···A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
Struktura 2				
O(1G)-H(1G)...O(5C)	0.84	1.97	2.7885(15)	163.4
Struktura 3				
O(5C)-H(5C)...O(1G)	0.84	1.74	2.5730(16)	172.0
Struktura 4				
N(1G)-H(1G1)...O(3B)	1.03(3)	1.77(3)	2.794(3)	174(2)
Struktura 5				
O(5C)-H(5C)...N(3G)	0.84	1.76	2.600(2)	174.5
Struktura 6				
O(5D)-H(5D)...N(1G)	0.84	1.88	2.687(3)	162.0
N(4G)-H(4G1)...O(5B)	0.93(3)	2.12(3)	2.816(3)	131(2)
Struktura 7				
O(3C)-H(3C)...N(4G)	0.84	1.84	2.669(3)	168.6
O(5A)-H(5A)...N(1G)	0.84	1.87	2.669(3)	159.3
Struktura 9				
O(5B)-H(5B)...N(1G)	0.84	1.82	2.6568(18)	172.0
Struktura 11$				
O(5D1)-H(5D1)...N(0G1)	0.84	1.97	2.805(5)	173.1
O(3D1)-H(3D1)...N(0G2)	0.84	1.85	2.689(5)	174.0
O(5B2)-H(5B2)...N(0G3)	0.84	1.94	2.773(5)	173.3
O(3B2)-H(3B2)...N(0G4)	0.84	1.93	2.763(5)	172.2
Struktura 12$				
O(3D)-H(3D)...N(11G)	0.84	1.96	2.796(3)	172.4
O(5D)-H(5D)...N(1G)	0.84	1.87	2.705(3)	175.2
Struktura 16				
N(3G)-H(3G)...O(3D)	0.96(5)	2.06(5)	2.862(4)	140(4)

$ - kompleks o stechiometrii 1:2

W strukturach krystalicznych poszczególnych związków w tworzeniu układu wiązań wodorowych obserwuje się również udział cząsteczek rozpuszczalników, anionów oraz nieskompleksowanych cząsteczek gości. Duża ich liczba oraz różnice w strukturze powoduje, że wiązania te nie będą przedstawione w zbiorczej tabeli.

Upakowania struktur przedstawionych w pracy posiadają pewne cechy wspólne, które pozwalają na uszeregowanie w podgrupy:

– podgrupa zawierająca struktury 1 i 10.

Tetrametylorezorcynaren (TMR) posiadający konformację łódkową w wyniku utworzenia intramolekularnych wiązań wodorowych tworzy nieskończone łańcuchy rezorcynarenowe zorientowane wzdłuż osi krystalograficznej *a*. Cząsteczki gościa będące akceptorami wiązania wodorowego grup hydroksylowych rezorcynarenów wypełniają przestrzenie pomiędzy łańcuchami rezorcynarenowymi (rysunek 11-3, 29-4). Oddziaływaniami odpowiedzialnymi za upakowanie łańcuchów wraz z pozostałymi cząsteczkami w zależności od struktury cząsteczek gościa są słabe oddziaływania typu C–H···O, C–H···π, π···π oraz van der Waals'a.

– podgrupa zawierająca struktury 9, 11, 12.

Cząsteczki kompleksów tworzą dimeryczne agregaty oparte na interkompleksowym wiązaniu wodorowym. W strukturze krystalicznej nie obserwuje się wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami receptora. Nieskompleksowane cząsteczki gościa znajdujące się w sieci krystalicznej tworzą wiązania wodorowe z cząsteczkami kompleksów. Utworzone w ten sposób agregaty cząsteczkowe upakowują się w sieci krystalicznej tworząc szereg oddziaływań π elektronowych pomiędzy układami pierścieni aromatycznych równoległych względem siebie cząsteczek chinolin. Tabela oddziaływań π···π przedstawiona jest w tabeli 40. Kursywą zaznaczono kontakty, w których cząsteczki chinoliny są obrócone w płaszczyźnie względem siebie powyżej 20 stopni.

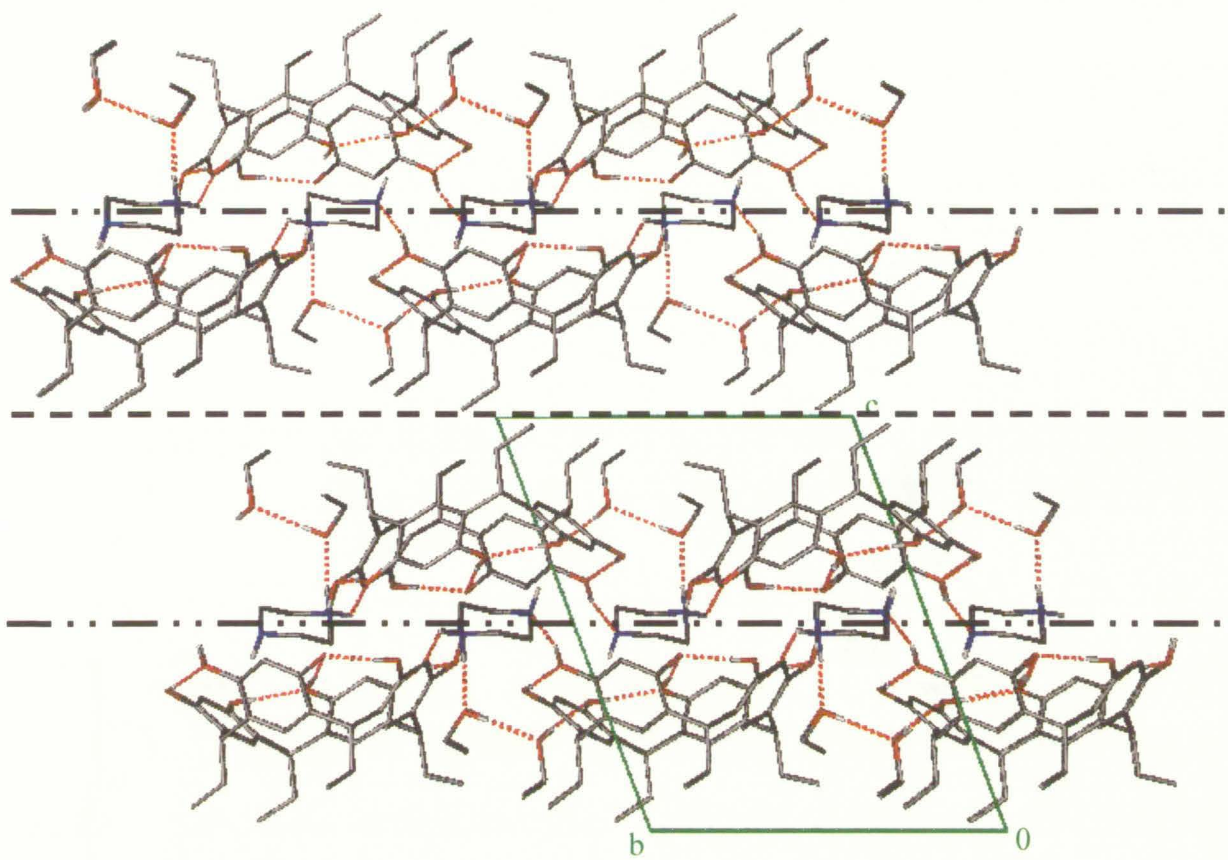
Tabela 40. Oddziaływania π···π pomiędzy nieskompleksowanymi cząsteczkami chinoliny w strukturach kompleksów inkluzyjnych rezorcynarenów.

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
Struktura 9				
2..2#2	3.975	0	23.576	23.576 (0)
3...4	*3.900*	*8.176*	*25.525*	*17.969 (53)*
4...4#3	3.665	0	20.835	20.835 9(1)
Struktura 11				
2···7#4	3.844	5.662	18.826	20.906 (2)
2...3#5	*3.623*	*6.233*	*13.577*	*13.624 (82)*
3...4	3.941	3.190	21.900	19.703 (10)
4...5	*3.622*	*5.281*	*11.016*	*11.207 (112)*
5...6	3.954	10.776	8.608	19.220(11)
Struktura 12				
2...2#1	3.965	0	23.771	23.771 (1)
2...3	*3.816*	*7.173*	*16.632*	*22.861 (121)*
3...4	*3.775*	*13.493*	*5.555*	*16.485 (44)*

Operacje symetri
#1 –x, -1-y,2-z #2 –x,1-y,-z #3 1-x,-y,1-z #4 x,y-1,z
#5 1+x,y,z

– podgrupa zawierająca struktury 3, 4, 5, 6, 15 oraz 16.

Struktura upakowania cząsteczek kompleksów tej podgrupy wykazuje obecność dwuwymiarowych warstw. Warstwy te składają się z obszarów, w których zgrupowane są atomy biorące udział w tworzeniu złożonych układów wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe tworzone są pomiędzy naprzemiennie zorientowanymi cząsteczkami receptora, znajdującymi się w luce makrocyklicznej cząsteczkami gościa oraz ewentualnie obecnymi cząsteczkami rozpuszczalnika i jonami. Części hydrofobowe cząsteczek tj. grupy alkilowe rezorcynarenu oraz rozpuszczalników zgrupowane są w drugim obszarze warstwy. W obszarze tym oddziaływaniami odpowiedzialnymi za upakowanie cząsteczek się słabe oddziaływania van der Waals'a. W konsekwencji w krysztale obserwuje się dwuwymiarowe obszary posiadające właściwości hydrofilowe oraz hydrofobowe. Budowa warstw poszczególnych struktur różni się oczywiście miedzy sobą jednak ogólna struktura upakowania jest zgodna z przedstawioną powyżej. Na rysunku 44 przedstawiona jest warstwowa struktura upakowania na przykładzie struktury 6. Czarne linie wskazują obszary warstwy o odmiennych właściwościach.



Rysunek 44. Warstwowa struktura upakowania kompleksów rezorcynarenowych na przykładzie struktury 6. Czarne linie wskazują na obszary o odmiennych właściwościach.

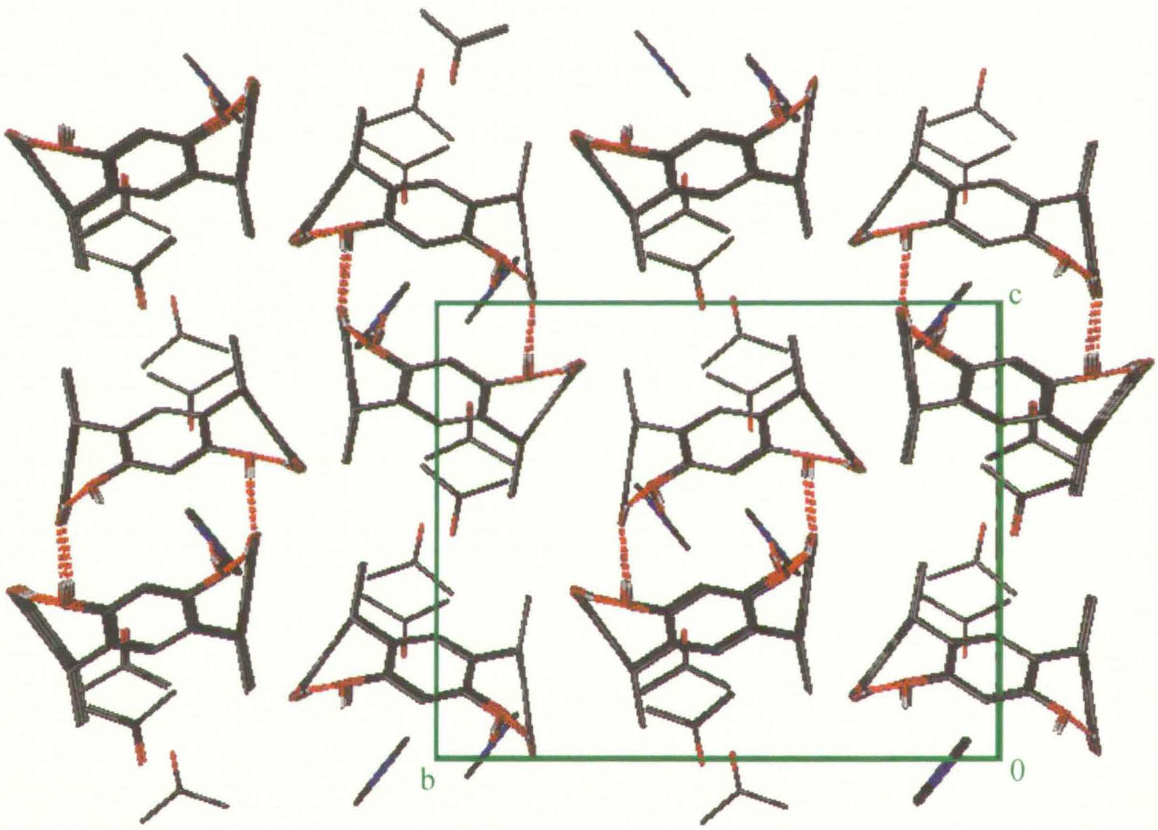
– podgrupa zawierająca struktury 8, 13.

Upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej w strukturze 8 oraz 13 wykazuje dużą analogię do budowy warstwowej przestawionej powyżej. Jednak w przypadku tych dwóch struktur obserwuje się obecność obszarze grup alkilowych cząsteczek rezorcynarenu jonów oraz cząsteczek rozpuszczalnika biorących udział w tworzeniu systemu wiązań wodorowych. Z tego też powodu hydrofobowe właściwości obszaru zgromadzenia grup alkilowych są zaburzone.

– podgrupa zawierająca struktury 2, 7, 14, (15).

Cząsteczki kompleksów w strukturach tej grupy łączą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe tworząc jednowymiarowe łańcuchy. Grupy alkilowe receptora są skierowane naprzemiennie w przeciwnych kierunkach jak w przypadku struktur 2 i 7 lub w tym samym kierunku jak w przypadku struktury 14. W tworzeniu łańcuchów biorą udział występujące w sieci krystalicznej cząsteczki rozpuszczalników i jonów. Łańcuchy upakowują się w sieci krystalicznej tworząc obszary, w których zgrupowane są podstawniki alkilowe. Jednak w

przypadku tych struktur obszary te nie są na tyle dobrze określone aby rozpatrywać strukturę opakowań jako warstwową analogiczną jak przedstawiona na rysunku 44. Struktura 15, w której kompleksy inkluzyjne o stechiometrii 2:1 posiadających strukturę kapsuł połączone są ze sobą za pomocą wiązań wodorowych również tworzą jednowymiarowe łańcuchy. Jednak w przypadku tej struktury upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej wykazuje typową budowę warstwową przedstawioną powyżej. Upakowanie w tej grupie struktur przedstawione jest na przykładzie struktury 7 na rysunku poniżej.



Rysunek 45. Upakowanie agregatów łańcuchowych w sieci krystalicznej w strukturze 7.

5 Podsumowanie i wnioski końcowe

1. Konkurencja kompleksowania „gościa" i rozpuszczalnika.

Proces tworzenia kompleksów z cząsteczkami potencjalnych gości w fazie ciekłej zawsze jest prowadzony w środowisku wybranego rozpuszczalnika. Zazwyczaj więc centrum wiążące receptora jest zajęte przez cząsteczki rozpuszczalnika. Proces tworzenia kompleksów inkluzyjnych z cząsteczkami potencjalnych gości musi być poprzedzony etapem usunięcia cząsteczek rozpuszczalnika z luki makrocyklicznej receptora. Badane rezorcynareny tworzą kompleksy z rozpuszczalnikami stosowanymi podczas krystalizacji. W pracy prezentowany jest kompleks inkluzyjny tetraetylorezorcynarenu z metanolem. W krystalograficznej bazie danych CSD znajdują się natomiast struktury krystaliczne kompleksów inkluzyjnych rezorcynarenów z etanolem[112] jak również z acetonem[113,114]. Jednak nie we wszystkich przypadkach proces usunięcia rozpuszczalnika z luki makrocyklicznej ma miejsce. Otrzymuje się w takich przypadkach kompleks, w którym lukę makrocykliczną receptora zajmuje cząsteczka rozpuszczalnika zaś cząsteczka potencjalnego gościa znajduje się w sieci krystalicznej obok cząsteczki kompleksu. Potwierdzeniem tej sytuacji jest struktura krystaliczna związku TER • 2(MeOH) • Pirazyna (Struktura 3), w której obserwowany jest kompleks inkluzyjny z metanolem. Cząsteczka potencjalnego gościa tj. pirazyny znajduje się w sąsiedztwie biorąc udział w tworzeniu wiązania wodorowego z molekułą gościa.

2. Współzależność konformacji i budowy cząsteczki gościa.

a) kompleksy inkluzyjne z małymi cząsteczkami.

Małe cząsteczki rozpuszczalnika oraz TMED'y kompleksowane są przez rezorcynaren posiadający konformację korony, jakkolwiek na ogół wyraźnie zniekształconej. W strukturze cząsteczki receptora obserwuje się maksymalną liczbę wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Niewielka cząsteczka metanolu jest inkludowane wewnątrz luki makrocyklicznej receptora głęboko. Odległość centroidu cząsteczki gościa znajduje się w odległości około 3.5 Å od dna luki makrocyklicznej. Natomiast cząsteczka tetrametyloetylenodiaminy znajduje się płycej wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. Odległość centroidu gościa od dna luki makrocyklicznej wynosi w tym przypadku około 3.7 Å.

b) kompleksy inkluzyjne z jednopierścieniowymi aminami cyklicznymi.

Większe cząsteczki jednopierścieniowych amin cyklicznych są kompleksowane przez receptor posiadający konformację analogiczną jak w przypadku małych cząsteczek gościa. Cząsteczki amin w tym przypadku zajmują płytsze położenie wewnątrz luki makrocyklicznej rezorcynarenu. Odległość centroidu pierścienia molekuły aminy od dna luki receptora wynosi około 4 Å i powyżej.

c) kompleksy inkluzyjne z aminami policyklicznymi.

Podczas tworzenia kompleksów z aminami policyklicznymi następuje wyraźna zmiana kształtu receptora realizowana przez zmianę położenia poszczególnych pierścieni fenylowych oraz zerwanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. W kompleksach rezorcynarenów z chinoliną o stechiometrii 1:1 położenie jednego z pierścieni aromatycznych wewnątrz luki makrocyklicznej pionowo orientowanego gościa jest podobne jak w przypadku kompleksów jednopierścieniowych amin cyklicznych. Otrzymane zostały również otwarte kompleksy inkluzyjne kaliksarenów z chinoliną o stechiometrii 1:2. W inkluzji bierze udział para równolegle zorientowanych cząsteczek chinoliny połączonych oddziaływaniem $\pi \cdots \pi$ obejmującym obydwa pierścienie aromatyczne aminy. Para cząsteczek gości znajduje się w znacznej odległości od dna luki makrocyklicznej receptora. Dystans dzielący centroidy najbliżej położonych pierścieni aromatycznych gości będących składnikami inkludowanej pary od dna luki makrocyklicznej receptora wynosi powyżej 5 Å. W kompleksach z chinoliną rezorcynaren posiada silnie zniekształconą konformację koronową, w strukturze której obserwuje się trzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Przypadek ten jest niezwykły dla receptorów kaliksarenowych. Dostępne w literaturze dane strukturalne kompleksów o stechiometrii 1:2 dotyczą tylko kompleksów kaliksarenów z rozpuszczalnikami. W strukturach otwartych kompleksów inkluzyjnych z metylowiologenem rezorcynaren posiada konformację łódkową, w której otworzone jest tylko jedno wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe lub nie obserwuje się żadnych. Pomiędzy pierścieniami fenylowymi receptora znajduje się wtedy jeden z pierścieni aromatycznych skośnie „wsuniętej" cząsteczki gościa, którego centroid znajduje się w odległości około 4.5 Å od dna luki makrocyklicznej receptora. Cząsteczka metylowiologenu może również przyjmować poziomą orientację względem płaszczyzny bazowej receptora. W takim przypadku pierścienie aromatyczne gościa znajdują się nad poziomo zorientowanymi pierścieniami fenylowymi receptora. Odległość pomiędzy centroidami poszczególnych pierścieni aromatycznych gościa a dnem luki makrocyklicznej receptora jest porównywalna i wynosi powyżej 5 Å.

3. Rola wiązań wodorowych oraz oddziaływań Donor–H···π.

Cząsteczka kompleksu wraz z obecnymi w poszczególnych przypadkach w sieci krystalicznej cząsteczkami rozpuszczalników, jonów lub cząsteczkami nieskompleksowanego gościa bierze udział w tworzeniu układów wiązań wodorowych. Niezwykle istotnym faktem jest udział cząsteczki gościa znajdującej się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora w tworzeniu wiązań wodorowych zarówno z sąsiednimi cząsteczkami kompleksu inkluzyjnego jak i z innymi cząsteczkami znajdującymi się w strukturze. Tworzenie silnych wiązań wodorowych z udziałem inkludowanej cząsteczki gościa ma istotny wpływ na jej usytuowanie wewnątrz luki makrocyklicznej receptora. Pomimo ograniczenia możliwości ruchu, cząsteczka gościa zajmuje położenie umożliwiające utworzenie słabych oddziaływań ze zdelokalizowanymi elektronami π pierścieni fenylowych cząsteczki receptora, których liczba oraz rodzaj zależą od struktury inkludowanej cząsteczki gościa. Cząsteczki gościa mogą zajmować różne położenie wewnątrz luki makrocyklicznej. Fakt ten jest najlepiej widoczny na rysunku na stronie 121 w przypadku kompleksów inkluzyjnych z małą cząsteczką metanolu, w których atomy wodoru grupy metylowej przesuniętej z centrum luki makrocyklicznej molekuły gościa biorą udział w tworzeniu słabych oddziaływań C–H···π. Wraz ze wzrostem wielkości cząsteczki gościa wpływ jej oddziaływań z otaczającymi cząsteczkami na strukturę kompleksu inkluzyjnego staje się coraz bardziej istotny. Najlepszym potwierdzeniem tej tezy jest struktura związku TER • 1.5(Metylowiologen) • 3(MeOH) • H_2O (Struktura 14), w której inkludowana cząsteczka kationu $DMBP^{2+}$ bierze udział w tworzeniu znacznie większej liczby słabych oddziaływań z okolicznymi cząsteczkami niż z macierzystym receptorem. W strukturach kompleksów kationu bipirydyniowego nie obserwuje się silnych wiązań wodorowych z powodu budowy cząsteczki gościa. Prezentowane kompleksy rezorcynarenów z kationem dimetylobipirydyniowym potwierdzają również „elastyczność" układów supramolekularnych tzn. dopasowywanie się zarówno cząsteczki receptora jak i gościa podczas rozpoznawania molekularnego (Rysunek 43).

4. Upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej.

Cząsteczki kompleksów inkluzyjnych wraz z cząsteczkami rozpuszczalników, jonów oraz nieskompleksowanych cząsteczek gościa upakowują się w sieci krystalicznej zgodnie z dwoma motywami strukturalnymi. W pierwszym z nich obserwuje się budowę warstwową kryształu, w których obserwuje się naprzemiennie położone obszary o właściwościach

hydrofilowych i hydrofobowych. W pewnych przypadkach struktura warstwowa jest zaburzona obecnością w obszarze zgromadzenia grup alkilowych cząsteczek rozpuszczalnika lub jonów biorących udział w tworzeniu wiązań wodorowych. Jednak w tych przypadkach ogólna warstwowa struktura jest zachowana. Struktura upakowania cząsteczek wykazuje pewną analogię do struktury glin organicznych prezentowanych przez Atwood'a[115]. Jednak w przypadku struktur prezentowanych w niniejszej pracy obszary o właściwościach hydrofobowych są mniejszej grubości i są złożone z cząsteczek obojętnych lub jonów będących rezultatem przeniesienia protonu. Upakowanie zgodnie z drugim motywem obserwowane jest w przypadku struktur zawierających chinolinę. W tym przypadku w sieci krystalicznej obserwuje się dużą liczbę nieskompleksowanych cząsteczek chinoliny połączonych wiązaniami wodorowymi z grupami hydroksylowymi receptora tworzących agregaty cząsteczkowe. W przypadku tych struktur upakowanie agregatów oparte jest w głównej mierze na oddziaływaniach $\pi\cdots\pi$ pomiędzy cząsteczkami chinoliny. Wzór upakowania nie wykazuje także struktury warstwowej.

5. Struktury odbiegające od schematu.

W pracy zostały również przedstawione dwie struktury nie będące kompleksami inkluzyjnymi tj. TMR • 4THF oraz TMR • 4Izochinolina, które reprezentują strukturalnie odrębną, trzecią grupę. Struktury te odsłaniają kilka istotnych kwestii związanych z zachowaniem się rezorcynarenów podczas krystalizacji. Tetrahydrofuranu był rozpatrywany nie tylko jako rozpuszczalnik podczas otrzymywania kompleksów inkluzyjnych lecz również jako potencjalny gość. Kompleks inkluzyjny z THF'em miałby znaczenie porównawcze ze strukturą kompleksów inkluzyjnych z izostrukturalnym związkiem jakim jest pirolidyna. W przypadku struktury krystalicznej TMR z izochinoliną okazuje się, że zmiana pozycji atomu azotu w cząsteczce gościa prowadzi do odmiennych rezultatów krystalizacji. Nie jest jednak wykluczone, że badane rezorcynareny nie tworzą kompleksów inkluzyjnych z tetrahydrofuranem i izochinoliną. Struktura TER • 2MeOH • Pirazyna (Struktura 3) dostarczyła mnóstwo ważnych informacji odnośnie budowy kompleksów inkluzyjnych z małocząsteczkowymi rozpuszczalnikami. Celem krystalizacji było jednak otrzymanie kompleksu inkluzyjnego z piperazyną. Zmiana warunków lub metody krystalizacji może prowadzić do otrzymania kryształów kompleksów inkluzyjnych badanych rezorcynarenów ze wspomnianymi powyżej związkami.

6 Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących budowy połączeń inkluzyjnych kaliksrezorcynarenów. Do badań wyselekcjonowano C-metylową [TMR] oraz C-etylową [TER] pochodne kaliks[4] arenów. Jako potencjalne cząsteczki gości wybrano aminy alifatyczne oraz monocyklicze jak i policykliczne, aromatyczne i niearomatyczne.

Techniką zastosowaną do określenia struktury poszczególnych kompleksów była dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na monokryształach. W tym celu przeprowadzono procesy krystalizacji w celu otrzymania monokryształów posiadających jakość umożliwiającą przeprowadzenie analizy rentgenowskiej oraz otrzymanie dobrej jakości danych wynikowych. Podczas otrzymywania kryształów zastosowano szereg metod krystalizacyjnych tj. metodę swobodnego stygnięcia roztworu, metodę odparowania rozpuszczalnika, metodę mieszania roztworów oraz różne warianty metod dyfuzyjnych. Struktury krystaliczne związków zostały wyznaczone zgodnie z odpowiednimi procedurami oraz przy zastosowaniu specjalistycznego oprogramowania.

W pracy zostało przedstawionych szesnaście struktur krystalicznych zsyntezowanych związków. Czternaście z nich stanowi kompleksy inkluzyjne z cząsteczkami rozpuszczalnika lub cząsteczkami wyselekcjonowanych do badań amin. Pozostałe dwie struktury są przypadkami agregacji cząsteczek będących rezultatem oddziaływań niekowalencyjnych. W strukturach krystalicznych receptor rezorcynarenowy posiada konformację koronową, jakkolwiek na ogół wyraźnie zniekształconą oraz konformację łódkową. W przypadku konformacji koronowej obserwuje się występowanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi receptora. Liczba tych wiązań zależy od wielkości gościa inkludowanego wewnątrz luki makrocyklicznej. W przypadku inkluzji małych cząsteczek rozpuszczalnika oraz amin monocyklicznych obserwuje się cztery intramolekularne wiązania wodorowe. Podczas tworzenia kompleksów inkluzyjnych z aminami policyklicznymi położenie pierścieni fenylowych receptora ulega zmianie co prowadzi do zmniejszenia liczby wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Natomiast w strukturze receptora posiadającego konformację łódkową nie obserwuje się wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. W przypadku niektórych struktur obserwuje się przeniesienie protonu z grupy hydroksylowej gościa na atom azotu cząsteczki gościa. Wiązania wodorowe, w których biorą udział atomy obdarzone ładunkiem charakteryzują się istotną zmianą parametrów geometrycznych wiązania.

W przedstawionych w pracy kompleksach zaobserwowano zależność głębokości inkluzji gościa wewnątrz luki makrocyklicznej receptora w zależności od jego struktury. Miarą głębokości inkluzji jest odległość ściśle zdefiniowanego centroidu gościa od centroidu (dna) luki makrocyklicznej receptora. Małe cząsteczki metanolu zajmują najgłębsze położenie wewnątrz luki makrocyklicznej. Natomiast nieco płycej inkludowana jest cząsteczka tetrametyloetylenodiaminy [TMED]. Cząsteczki amin cyklicznych inkludowane są wewnątrz luki makrocyklicznej rezorcynarenu na różną głębokość w zależności od konformacji receptora oraz struktury gościa. Lecz ogólnie rzecz biorąc głębokość ich inkluzji jest mniejsza niż w przypadku cząsteczek rozpuszczalnika oraz TMED'y. W przypadku kompleksów z udziałem receptora posiadającego konformację koronową centroid znajdującego się wewnątrz luki makrocyklicznej pierścienia gościa od dna luki nie przekracza 5 Å. W przypadku kompleksów o stechiometrii 1:2 z chinoliną odległość analogicznych centroidów jest większa. Odległość pomiędzy centroidem pierścienia aromatycznego metylowiologenu znajdującego się wewnątrz luki receptora posiadającego konformację łódkową jest zbliżoną to tej obserwowanej w kompleksach amin jednopierścieniowych. Metylowiologen może również przyjmować poziomą orientację względem płaszczyzny receptora opartej na zwornikowych atomach węgla posiadającego konformację łódkową. W tym przypadku pierścienie aromatyczne gościa znajdują się ponad poziomo zorientowanymi pierścieniami fenylowymi rezorcynarenu. Odległości centroidów poszczególnych pierścieni aromatycznych gościa od dna luki makrocyklicznej receptora są do siebie zbliżone i wynoszą ponad 5 Å.

Znajdujące się wewnątrz luki makrocyklicznej cząsteczki gości biorą udział w tworzeniu szeregu słabych oddziaływań z chmurą zdelokalizowanych elektronów π pierścieni fenylowych receptora. Do obserwowanych w strukturze kompleksów inkluzyjnych oddziaływań należą oddziaływania Donor–H$\cdots\pi$ oraz w przypadku gości posiadających w swojej budowie pierścienie aromatyczne oddziaływania $\pi\cdots\pi$. Liczba oddziaływań oraz ich struktura zależy od cząsteczki inkludowanego gościa. W większości struktur kompleksów inkluzyjnych prezentowanych w pracy, cząsteczka gościa bierze również udział w tworzeniu wiązania wodorowego z sąsiednią cząsteczką receptora (interkompleksowe wiązanie wodorowe) jak również z innymi cząsteczkami znajdującymi się w pobliżu. Cząsteczka gościa może zajmować różne położenie wewnątrz luki makrocyklicznej receptora a tym samym tworzyć kompleksy inkluzyjne o różnej strukturze. Fakt ten jest wyraźnie widoczny w przypadku kompleksów inkluzyjnych z metanolem oraz z kationem N,N' dimetylo 4,4' bipirydyniowym.

Można zaobserwować dwa różne sposoby upakowania cząsteczek badanych związków w sieci krystalicznej. Pierwszy z nich posiada strukturę tzw. glin organicznych Atwood'a, tzn. naprzemiennie położonych obszarów o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych. W obszarze o właściwościach hydrofilowych obserwuje się układ wiązań wodorowych, w którym biorą udział atomy tlenu i azotu cząsteczek oraz ewentualnie jony. W obszarze posiadającym właściwości hydrofobowe znajdują się alkilowe fragmenty cząsteczek biorące udział w niespecyficznych oddziaływaniach van der Waalsa. Drugi motyw upakowania charakteryzuje się brakiem warstwowej struktury. Agregaty złożone z cząsteczek kompleksów oraz nieskompleksowanych cząsteczek gościa upakowują się w sieci krystalicznej tworząc szereg oddziaływań $\pi\cdots\pi$.

Dwie struktury charakteryzują się występowaniem połączonych wiązaniem wodorowym cząsteczek receptora tworzących jednowymiarowe łańcuchy. Przestrzeń pomiędzy łańcuchami wypełniona jest cząsteczkami potencjalnych gości biorących udział w tworzeniu wiązań wodorowych łańcuchami rezorcynarenowymi. Zmiana warunków lub metody krystalizacji może prowadzić do otrzymania kompleksów inkluzyjnych z tymi indywiduami chemicznymi.

W pracy przedstawiono również problem konkurencji kompleksowania rozpuszczalnika i „gościa". Potwierdzeniem tej tezy są prezentowane struktury kompleksów inkluzyjnych z rozpuszczalnikami stosowanymi w procesach krystalizacji jak również struktura, w której cząsteczka potencjalnego gościa tworzy wiązanie wodorowe z cząsteczką rozpuszczalnika znajdującą się wewnątrz luki makrocyklicznej receptora.

Dane strukturalne dotyczące kompleksów kaliksarenów z aminami, będącymi związkami o dużej aktywności biologicznej (niektóre z nich są wręcz toksyczne), może mieć duże znaczenie podczas projektowania procesów wiązania, transportu i reakcji katalitycznych tego typu związków.

7 Bibliografia

[1] McMahon G., O'Malley S., Nolan K., Diamond D., *ARKIVOC,* Part 7, **2003**, 23

[2] Lu J.Q., Chen L.X., Guo H.S., He X.W., *Prog. Chem.*, 13, **2001**, 209

[3] Pellet-Rostaing S., Chitry F., Spitz J.A., Sorin A., Favre-Reguillon A., Lemaire M., *Tetrahedron*, 59, **2003**, 10313

[4] Alpaydin S., Yilmaz M., Ersoz M., *Separ. Sci. Technol.*, 39, **2004**, 2189

[5] Tanaka Y., Miyachi M., Kobuke Y., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 38, **1999**, 504

[6] Gutsche C.D., Calixarenes. *In Monographs in Supramolecular Chemistry*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1989**

[7] Högberg A.G.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **1980**, 6046

[8] Lhotak P., Eur. J. Org. Chem., 8, **2004**, 1675

[9] Yoshida M., Goto M., Nakanishi F., *Organometallics*, 18, **1999**, 1465

[10] Chastrette M., Chastrette F., Sabadie J., *Org. Syn.*, 57, **1977**, 74

[11] Anzenbacher P., Jursı´kova´ K., Lynch V.M., Gale P.A., Sessler J.L., *J. Am. Chem. Soc.,* 121, **1999**, 11020

[12] Ahmed M., Meth-Cohn O., *J. Chem. Soc.*, **1971**, 2104

[13] Stewart D.R., Gutsche C.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, **1999**, 4136

[14] Timmerman P., Verboom W., Reinhoudt D. N., *Tetrahedron,* 52, **1996**, 2663

[15] Gutsche C.D., Calixarene chemistry: an overview, *In Inclusion compound*, Arwood J.L., Davies J. E. D., MacNicol D.D., *Inclusion Compound ,Vol. 4*, Oxford University Press, **1991**

[16] Schatz J., Schildbach F., Lentz A., Rastatter S., Debaerdemaeker T., *Z. Kristallogr.*, 216, **2001**, 182

[17] Thondorf I., Brenn J., Böhmer., *Tetrahedron*, 54, **1998**, 12823

[18] Mäkinen M., Jalkanen J. P., Vainiotalo P., *Tetrahedron*, 58, **2002**, 8591

[19] Hofmeister G.E., Hahn F.E., Pedersen S.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, **1989**, 2318

[20] Stoikov I.I., Omran O.A., Solovieva S.E., Latypov S.K., Enikeev K.M., Gubaidullin A.T., Antipin I.S., Konovalov A.I., *Tetrahedron*, 59, **2003**, 1469

[21] Atwood J.L., Barbour L.J., Jerga A., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, **2002**, 2122

[22] Leverd P.C., Berthault P., Lance M., Nierlich M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 133

[23] Krebs F.C., Jorgensen M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **2000**, 1935

[24] Thuery P., Asfari Z., Nierlich M., Vicens J., *Acta Crystallogr., Sect.C*, 58, **2002**, o223

[25] Thuery P., Keller N., Lance M., Vigner J.-D., Nierlich M., *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 20, **1995**, 89

[26] Shivanyuk A., Paulus E.F., Rissanen K., Kolehmainen E., Bohmer V., *Chem.-Eur. J.,* 7, **2001**, 1944

[27] Shivanyuk A., Rissanen K., Kolehmainen E., *Chem.Commun.*, **2000**, 1107

[28] Mansikkamaki H., Nissinen M., Schalley C.A., Rissanen K., *New J.Chem.(Nouv.J.Chim.)*, 27, **2003**, 88

[29] Makinen M., Vainiotalo P., Nissinen M., Rissanen K., *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 14, **2003**, 143

[30] Murayama K., Aoki K., *Chem. Commun.*, **1998**, 607
[31] Harrowfield J.M., Richmond W.R., Sobolev A.N., White A.H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1994**, 5
[32] Atwood J.L., Barbour L.J., Junk P.C., Orr G.W., *Supramol. Chem.*, 5, **1995**, 105
[33] Shinkai S., Araki K., Matsuda T., Nishiyama N., Ikeda H., Takasu I., Iwamoto M., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 9053
[34] Harrowfield J.M., Richmond W.R., Sobolev A.N., *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 19, **1994**, 257
[35] Nachtigall F.F., Vencato I., Lazzarotto M., Nome F., *Acta Crystallogr., Sect.C.*, 54, **1998**, 1007
[36] Barbour L.J., Damon A.K., Orr G.W., Atwood J.L., *Supramol. Chem.*, 7, **1996**, 209
[37] Airey S., Drljaca A., Hardie M.J., Raston C.L., *Chem.Commun.*, **1999**, 1137
[38] Ness T., Nichols P.J., Raston C.L., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1993
[39] Dalgarno S.J., Raston C.L., *Dalton Trans.*, **2003**, 287
[40] Shivanyuk A., Friese J.C., Doring S., Rebek J. Junior, *J. Org. Chem.*, 68, **2003**, 6489
[41] Mansikkamaki H., Nissinen M., Rissanen K., *Chem. Commun.*, **2002**, 1902
[42] Mansikkamaki H., Nissinen M., Rissanen K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 43, **2004**, 1243
[43] Atwood J.L., Orr G.W., Hamada F., Bott S.G., Robinson K.D., *Supramol. Chem.*, 1, **1992**, 15
[44] Brown P.O., Enright G.D., Ripmeester J.A., *J. Supramol. Chem.*, 2, **2002**, 497
[45] Nissinen M., Rissanen K. *Supramol. Chem.*, 15, **2003**, 581
[46] Shivanyuk A., Paulus E.F., Bohmer V., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 38, **1999**, 2906
[47] Siedentop T., Neda I., Thonnessen H., Jones P.G., Schmutzler R., *Z. Naturforsch., B: Chem.Sci.*, 54, **1999**, 761
[48] Murayama K., Aoki K., *Chem. Commun.*, **1997**, 119
[49] Murayama K., Aoki K., *Chem. Lett.*, **1998**, 301
[50] Atwood J.L., Ness T., Nichols P.J., Raston C.L., *Cryst. Growth Des.*, 2, **2002**, 171
[51] Selkti M., Coleman A.W., Nicolis I., Douteau-Guevel N., Villain F., Tomas A., de Rango C., *Chem. Commun.*, **2000**, 161
[52] Andreetti G.D., Ugozzoli F., Ungaro R., Pochini A., Inclusion of ions and neutral molecules in calixarenes, Arwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D., *Inclusion Compound*, Vol. 4, Oxford University Press, **1991**
[53] Gerkensmeier T., Iwanek W., Agena C., Frohlich R., Kotila S., Nather C., Mattay J., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2257
[54] Gerkensmeier T., Agena C., Iwanek W., Frohlich R., Kotila S., Nather C., Mattay J., *Z. Naturforsch., B: Chem.Sci.*, 56, **2001**, 1063
[55] Pitarch M., Walker A., Malone J.F., McGarvey J.J., McKervey M.A., Creaven B., Tobin D., *Gazz. Chim. Ital.*, 127, **1997**, 717
[56] Moser A., Yap G.P.A., Detellier C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 428
[57] Timmerman P., van Mook M.G.A., Verboom W., van Hummel G.J., Harkema S., Reinhoudt D.N., *Tetrahedron Lett.* 33, **1992**, 3377

[58] Thuery P., Keller N., Lance M., Vigner J.-D., Nierlich M., *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 20, **1995**, 373
[59] Gutsche C.D., Filling the Baskets: Complex Formation With Calixarenes. In Calixarenes Revisited; Monograph in Supramolecular Chemistry, Royal Society of Chemistry Vol. 6, Cambridge, **1998**, 169
[60] Andreetti G.D., Ungaro R., Pochini J., *Chem. Commun.*, **1979**, 1005
[61] Brouwer E.B., Enright G.D., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Udachin K.A., Dynamic Structures of Host–Guest Systems. In Calixarenes 2001, Asfari Z., Bo¨hmer V., Harrowfield J., Vicens J., Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, **2001**; 296
[62] Arduini A., Nachtigall F.F., Pochini A., Secchi A., Ugozzoli F., *Supramol. Chem.*, 12, **2001**, 273
[63] Rose K.N., Barbour L.J., Orr G.W., Atwood J.L., *Chem. Commun.*, **1998**, 407
[64] Haino T., Yanase M., Fukazawa Y., *Tetrahedron Lett.*, 38, **1997**, 3739
[65] Atwood J.L., Barbour L.J., Raston C.L., *Cryst. Growth Des.*, 2, **2002**, 3
[66] Atwood J.L., Barbour L.J., Nichols P.J., Raston C.L., Sandoval C.A., *Chem.-Eur.J.*, 5, **1999**, 990
[67] Atwood J.L., Barbour L.J., Raston C.L., Sudria I.B.N., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, **1998**, 981
[68] Giglio E, *Nature,* 222, **1969**, 339
[69] Schleyer P, Allinger N.L., Clark T., Gesteiger J., Kollman P.A., Schaefer H.F., *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol 1-5, Wiley, Chirchester, England, **1998**
[70] Young D., *Computational Chemistry: A practical guide for Applying Techniques to Real World Problems*, Wiley-Interscience, New York, **2001**
[71] Leach A.R., *Molecular Modeling: Principles and Applications*, Longman, Harlow, **1996**
[72] Högberg A.G.S., *J. Org. Chem.,* 45, **1980**, 4498
[73] Jones P.G. *Crystal Growing*, *Chemistry in Britain*, , *17*, 222-225, 1981
[74] *"Collect" data collection software*, Nonius B.V., **1999**
[75] Otwinowski Z., Minor W., *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*, Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography, part A, **1997**, 307, Carter C.W., Sweet Jr. & R.M., Eds., Academic Press.
[76] Mackay S., Gilmore C.J., Edwards C., Tremayne M., Stuart N., Shankland K., *maXus: a computer program for the solution and refinement of crystal structures from diffraction data* University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan, **1998**
[77] Sheldrick G. M., *SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, University of Göttingen, Germany, **1997**
[78] Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., *A program for crystal structure solution.*, *J. Appl. Cryst.*, 26, **1993**, 343
[79] Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Spagna R., *J. Appl. Cryst.*, 32, **1999**, 115
[80] Farrugia L.J., *J. Appl. Cryst.*, 32, **1999**, 837

[81] Nardelli M., *J. Appl. Cryst.*, 28, **1995**, 659
[82] Spek A.L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2004**
[83] Barbour L.J., *X-Seed – A Software Tool for Supramolecular Crystallography, J. Supramol. Chem.*, **2002**
[84] Nardelli, Musatti, Domiano, Andreetti, *Ric.Sci.,* 15(II-A), **1965**, 807
[85] Schoemaker, Waser, Marsh, Bergman, *Acta Cryst.*, 12, **1959**, 600
[86] Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R., Kessler M., Macrae C.F., McCabe P., Pearson J., Tylor R., *Acta Crystallogr., Sect. B,* 58, **2002**, 389
[87] Kroon J., Kanters J.A., *Nature,* 248, **1974**, 667
[88] Maomian Fan., Shevchenko I.V., Voorhies R.H., Eckert S.F., Hongming Zhang, Lattman M., *Inorg. Chem.*, 39, **2000**, 4704
[89] Borowiak T., Maczynski M., Pietraszkiewicz M., Pietraszkiewicz O., *J.Inclusion Phenom.Macrocyclic Chem.*, 35, **1999**, 131
[90] Arduini A., Caciuffo R., Geremia S., Ferrero C., Ugozzoli F., Zontone F., *Supramol. Chem.*, 10, **1998**, 125
[91] Andreetti G.D., Ori O., Ugozzoli F., Alfieri C., Pochini A., Ungaro R., *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 6, **1988**, 523
[92] Kobayashi K., Shirasaka T., Horn E., Furukawa N., *Tetrahedron Lett.*, 40, **1999**, 8883
[93] Brouwer E.B., Enright G.D., Ripmeester J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, **1997**, 5404
[94] Chowdhury S., Georghiou P.E., *J. Org. Chem.*, 66, **2001**, 6257
[95] MacGillivray L.R., Reid J.L., Ripmeester J.A., *CrystEngComm.*, 1, **1999**, 1
[96] Biali S.E., Bohmer V., Cohen S., Ferguson G., Gruttner C., Grynszpan F., Paulus E.F., Thondorf I., Vogt W., *J. Am. Chem. Soc.* , 118, **1996**, 12938
[97] Brouwer E.B., Enright G.D., Ripmeester J.A., *Chem. Commun.*, **1997**, 939
[98] Grynszpan F., Goren Z., Biali S.E., *J. Org. Chem.*, 56, **1991**, 532
[99] Grynszpan F., Aleksiuk O., Biali S.E., *J. Org. Chem.*, 59, **1994**, 2070
[100] Gardiner M.G., Koutsantonis G.A., Lawrence S.M., Nichols P.J., Raston C.L., *Chem. Commun.*, **1996**, 2035
[101] Bottino A., Cunsolo F., Piattelli M., Gavuzzo E., Neri P., *Tetrahedron Lett.*, 41, **2000**, 10065
[102] Gubaidullin A.T., Nikolaeva I.L., Kharitonov D.I., Litvinov I.A., Bashmakova N.I., Burilov A.R., Pudovik M.A., Konovalov A.I., *Zh. Obshch. Khim.*, 72, **2002**, 280
[103] Soncini P., Bonsignore S., Dalcanale E., Ugozzoli F., *J. Org. Chem.*, 57, **1992**, 4608
[104] Marsh R.E., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct.Sci.*, 60, **2004**, 252
[105] Shevchenko I., Hongming Zhang, Lattman M., *Inorg. Chem.*, 34, **1995**, 5405
[106] Thuery P., Nierlich M., Asfari Z., Vicens J., Morikawa O., Konishi H., *Supramol. Chem.*, 13, **2001**, 521
[107] Ferguson G., Glidewell C., Lough A.J., McManus G.D., Meehan P.R., *J. Mater. Chem.*, **8, 1998**, 2339
[108] MacGillivray L.R., Papaefstathiou G.S., Reid J.L., Ripmeester J.A., *Cryst. Growth Des.*, 1, **2001**, 373

[109] Kerckhoffs J.M.C.A., van Leeuwen F.W.B., Spek A.L., Kooijman H., Crego-Calama M., Reinhoudt D.N., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42, **2003**, 5717
[110] Nakamura A., Sato T., Kuroda R., *CrystEngComm* , 5, **2003**, 318
[111] Bao-Qing Ma, Yuegang Zhang, Coppens P., *J. Org. Chem.*, 68, **2003**, 9467
[112] Nissinen M., Wegelius E., Falabu D., Rissanen K., *CrystEngComm.*, **2000**, 28
[113] Atwood J.L., Barbour L.J., Ness T.J., Raston C.L., Raston P.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 7192
[114] Zhong Cao, Murayama K., Aoki K., *Anal. Chim. Acta.*, 448, **2001**, 47
[115] Coleman A.W., Bott S.G., Morley S.D., Means C.M., Robinson K.D., Zhang H., Atwood J.L., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27, **1988**, 1361
[116] http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/

8 Aneks

Rozmiar informacji krystalograficznej dotyczącej prezentowanych w pracy struktur jest olbrzymia. Jest to spowodowane faktem, że asymetryczna część komórek elementarnych składa się z dużej liczby atomów. Z tego też powodu aneks został podzielony na dwie części.

Część pierwsza znajduje się poniżej i zawiera tabele oddziaływań jak również wiązań wodorowych obserwowanych w poszczególnych strukturach. Ponadto załączone są również tabele odległości atomów C1*i*, C4*i*, C7*i* od płaszczyzny bazowej makrocyklu wraz z odchyleniami rozpatrywanymi w rozdziale dotyczącym konformacji cząsteczki receptora. Tabele te są bezpośrednio związanie z zagadnieniami przedstawionych we wcześniejszych rozdziałach.

Część druga, o dużo większej objętości, oraz mniejszym związku z prezentowanym materiałem została umieszczona w formie elektronicznej na załączonej do pracy płycie CD−ROM. W pliku o nazwie ANEKS.PDF znajduje się komplet generowanych przez program CIFTAB[77] „surowych" tabel krystalograficznych dotyczących każdej struktury prezentowanej powyżej, a w skład którego wschodzą:

- tabela podstawowych danych krystalograficznych,
- tabela współrzędnych atomów niewodorowych i ich równoważnych izotropowych czynników temperaturowych,
- tabela długości wiązań i wartości kątów,
- tabela anizotropowych czynników temperaturowych atomów niewodorowych,
- tabela współrzędnych atomów wodoru i ich izotropowych czynników temperaturowych,
- tabela kątów torsyjnych,
- tabela wiązań wodorowych.

Na płycie znajdują się również dodatkowe pliki pozwalające na samodzielną pracę ze strukturami. Plik STRUKTURY.CIF znajdujący się w katalogu głównym płyty jest wieloblokowym plikiem wymiany informacji krystalograficznej zwierającym dane dotyczące wszystkich struktur prezentowanych w pracy. Plik ten został przygotowany głównie z myślą o programie do wizualizacji MERCURY, który traktuje multiblokowe pliki CIF jako bazy danych umożliwiając tym samym łatwy dostęp do danych poszczególnych struktur. Program ten będący składnikiem krystalograficznej bazy danych CSD można bezpłatnie pobrać ze strony producenta[116]. Ponadto w katalogach *<CDROM>\struktury\Struktura<numer>* znajdują się

pliki *nazwa kodowa*.CIF oraz *nazwa kodowa*.FCF, które łącznie zawierają maksymalną ilość dostępnych danych dotyczących poszczególnych struktur.

Aneks (część pierwsza)

8.1 Struktura 1 – C-metylorezorcynaren • 4(Tetrahydrofuran)

Tabela 41. Oddziaływania π···π [Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
B...B#1	3.7415(11)	0.03	32.19	32.19
D...D#2	3.9094(11)	0.00	36.61	36.61

Operacje symetrii:
#1 –x,2-y,-z #2 -1-x,2-y,-z

Tabela 42. Oddziaływania C–H···O [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(11)-H(11A)...O(20)	0.99	2.59	3.548(3)	163
C(14)-H(14B)...O(5D)#1	0.99	2.54	3.469(3)	156
C(41)-H(41B)...O(5D)#2	0.99	2.53	3.217(3)	127

Operacje symetrii:
#1 -1-x,2-y,-z #2 1+x,3/2-y,1/2+z

Tabela 43. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...O(40)#1	0.84	1.95	2.695(2)	147.7
O(3B)-H(3B)...O(3C)#1	0.84	1.96	2.7803(18)	164.7
O(3C)-H(3C)...O(20)	0.84	1.86	2.653(2)	157.4
O(3D)-H(3D)...O(3A)#2	0.84	1.95	2.7805(18)	167.8
O(5A)-H(5A)...O(30)#1	0.84	1.92	2.688(2)	151.7
O(5B)-H(5B)...O(5A)#1	0.84	1.95	2.7456(18)	156.8
O(5C)-H(5C)...O(10)	0.84	1.86	2.692(2)	168.6
O(5D)-H(5D)...O(5C)#2	0.84	1.99	2.7766(18)	156.4

Operacje symetrii:
#1 -x,-y+2,-z #2 -x-1,-y+2,-z

8.2 *Struktura 2 – C-etylorezorcynaren • 2(Metanol) • Woda*

Tabela 44. Oddziaływania C–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(4D)-H(4D)...B#1	0.95	2.7316	3.4291(15)	130.85
C(2G)-H(2G1)...D	0.98	2.7490	3.573(2)	141.98
C(2G)-H(2G2)...C	0.98	2.6177	3.546(2)	158.16
C(2G)-H(2G3)...B	0.98	2.6527	3.5944(18)	161.23
C(9A)-H(9A3)...D#4	0.98	2.8084	3.4698(19)	125.44

Operacje symetrii:
#1 x,1/2-y,1/2+z #2 1-x,1/2+y,1/2-z #3 -x,1-y,-z #4 x,1/2-y,-1/2+z

Tabela 45. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...O(30)#1	0.84	1.81	2.6350(15)	167.6
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.94	2.7768(15)	172.3
O(3C)-H(3C)...O(5D)#2	0.84	1.87	2.7044(14)	170.3
O(3D)-H(3D)...O(3B)#3	0.84	2.14	2.9614(15)	165.7
O(5A)-H(5A)...O(20)#1	0.84	1.81	2.6483(15)	174.6
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.91	2.7091(14)	159.4
O(5C)-H(5C)...O(3D)	0.84	2.00	2.8219(14)	166.5
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.84	2.6617(14)	165.2
O(1G)-H(1G)...O(5C)#1	0.84	1.97	2.7885(15)	163.4
O(20)-H(20)...O(1G)	0.84	1.97	2.8109(16)	176.7
O(30)-H(30B)...O(5B)	0.87(2)	1.98(2)	2.8407(16)	167.8(18)
O(30)-H(30A)...O(1G)	0.92(2)	1.86(2)	2.7765(16)	174.4(17)

Operacje symetrii:
#1 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #3 x,-y+3/2,z-1/2

8.3 *Struktura 3 – C-etylorezorcynaren • 2(Metanol) • Pirazyna*

Tabela 46. Oddziaływania π···π [Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
A...G	4.2563(12)	19.12	45.03	25.97

Tabela 47. Oddziaływania C–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(2G)-H(2G1)...C	0.98	2.6766	3.638(2)	167.20
C(2G)-H(2G2)...B	0.98	2.7902	3.556(2)	135.51
C(2G)-H(2G3)...A	0.98	2.7158	3.536(2)	141.47

Tabela 48. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...O(20)#1	0.84	1.79	2.6258(17)	171.8
O(3B)-H(3B)...O(5D)#2	0.84	1.88	2.7222(16)	174.8
O(3C)-H(3C)...O(3D)#3	0.84	1.94	2.7514(16)	162.7
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	1.84	2.6780(18)	173.2
O(5A)-H(5A)...O(3B)	0.84	2.05	2.8593(18)	160.3
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.83	2.6560(18)	168.1
O(5C)-H(5C)...O(1G)#3	0.84	1.74	2.5730(16)	172.0
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.84	2.6728(17)	168.7
O(1G)-H(1G)...N(30)	0.84	1.91	2.750(2)	174.6
O(20)-H(20)...O(5B)	0.84	1.88	2.7185(18)	173.9

Operacje symetrii:
#1 -x+2,y+1/2,-z+3/2 #2 -x+2,y-1/2,-z+3/2 #3 -x+2,-y,-z+2

8.4 Struktura 4 – C-etylorezorcynaren • Pirolidyna • Etanol

Tabela 49. Oddziaływania C–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(3G)-H(3G2)...B#1	0.99	2.8820	3.676(4)	137.93

Operacje symetrii
#1 -1+x,y,z

Tabela 50. Oddziaływania C–H···O [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(5G)-H(5G1)...O(3A)#1	0.99	2.41	3.058(3)	123

Operacje symetrii:
#1 x,1/2-y,1/2+z

Tabela 51. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	1.88	2.715(2)	171.4
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.78	2.609(2)	169.2
O(3C)-H(3C)...O(5B)	0.84	1.91	2.714(2)	159.9
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	1.96	2.797(2)	173.9
O(5B)-H(5B)...O(5D)#1	0.84	1.88	2.656(2)	152.3
O(5C)-H(5C)...O(5A)#2	0.84	1.81	2.647(2)	171.3
O(5D)-H(5D)...O(5A)#3	0.84	1.63	2.463(2)	172.1
N(1G)-H(1G1)...O(3B)#4	1.03(3)	1.77(3)	2.794(3)	174(2)
N(1G)-H(1G2)...O(20)#5	0.93(3)	1.86(3)	2.768(3)	164(2)
O(20)-H(20)...O(3C)#6	0.84	1.96	2.789(2)	167.7

Operacje symetrii:
#1 x+1,y,z #2 x+1,y,z+1 #3 x,-y+1/2,z+1/2 #4 x-1,-y+1/2,z+1/2
#5 x-1,-y+1/2,z-1/2 #6 x-1,y,z

8.5 Struktura 5 – C-etylorezorcynaren • Imidazol • Etanol

Tabela 52. Oddziaływania π···π[Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
B...G	3.7497(14)	7.22	17.97	23.60

Tabela 53. Oddziaływania N–H···π oraz C–H···π[Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
N(1G)-H(1G)...A	0.88	2.4018	3.195(2)	150.02
C(22)-H(22A)...G	0.98	2.9676	3.548(3)	119.07
C(8B)-H(8B1)...C#1	0.99	2.8760	3.727(2)	144.59
C(8A)-H(8A2)...A#2	0.99	2.6206	3.538(2)	154.01

Operacje symetrii:
#1 2-x,-y,-z #2 2-x,-y,1-z

Tabela 54. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	1.93	2.7528(19)	167.3
O(3B)-H(3B)...O(20)#1	0.84	1.86	2.695(2)	171.3
O(3C)-H(3C)...O(3D)#2	0.84	1.95	2.764(2)	164.5
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	1.84	2.6667(18)	165.8
O(5A)-H(5A)...O(3B)	0.84	1.86	2.695(2)	170.7
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.97	2.7850(19)	164.8
O(5C)-H(5C)...N(3G)#2	0.84	1.76	2.600(2)	174.5
O(5D)-H(5D)...O(20)	0.84	1.96	2.789(2)	168.8
O(20)-H(20)...O(5A)#3	0.84	1.88	2.692(2)	162.3

Operacje symetrii:
#1 x,y-1,z #2 -x+1,-y,-z #3 -x+1,-y,-z+1

8.6 Struktura 6 – C-etylorezorcynaren • Piperazyna • 2(Etanol)

Tabela 55. Oddziaływania N–H···π oraz C–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
N(1G)-H(1G1)...A	0.89(3)	2.60(3)	3.479(3)	175(2)
C(5G)-H(5G1)...B	0.99	2.5857	3.395(3)	139.00
C(6G)-H(6G1)...D	0.99	2.5595	3.501(3)	158.71

Tabela 56. Oddziaływania C–H···O [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(3G)-H(3G2)...O(3B)	0.99	2.55	3.470(4)	155
C(5G)-H(5G2)...O(5C)#1	0.99	2.46	3.194(3)	131

Operacje symetrii:
#1 -x,-1-y,1-z

Tabela 57. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.85	2.681(2)	167.4
O(3C)-H(3C)...O(3D)#1	0.84	1.72	2.543(2)	164.5
O(5C)-H(5C)...O(3D)	0.84	1.83	2.665(2)	171.7
O(5D)-H(5D)...N(1G)#2	0.84	1.88	2.687(3)	162.0
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	2.02	2.824(3)	160.7
O(5A)-H(5A)...O(3B)	0.84	1.85	2.677(2)	167.6
O(3B)-H(3B)...O(3D)#3	0.84	1.67	2.498(2)	167.6
N(4G)-H(4G1)...O(5B)#4	0.93(3)	2.12(3)	2.816(3)	131(2)
N(4G)-H(4G2)...O(20)	0.96(3)	1.80(3)	2.731(3)	161(3)
O(20)-H(20)...O(301)	0.84	1.99	2.816(4)	168.5
O(301)-H(301)...O(5A)#5	0.84	1.96	2.801(4)	177.2

Operacje symetrii:
#1 -x,-y-1,-z+1 #2 -x,-y,-z+1 #3 x+1,y,z #4 -x+1,-y-1,-z+1
#5 -x+1,-y,-z+1

8.7 Struktura 7 – C-metylorezorcynaren • Pirazyna • 2(Aceton)

Tabela 58. Oddziaływania π···π [Å i °]

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)...⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
D...G	3.7060(13)	2.24	24.02	22.12

Tabela 59. Oddziaływania C–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(3G)-H(3G)...C	0.95	2.8184	3.660(3)	148.14
C(5G)-H(5G)...D#1	0.95	2.7528	3.549(3)	141.86
C(23)-H(23B)...C#2	0.98	2.8275	3.625(3)	139.11
C(31)-H(31B)...A#3	0.98	2.7833	3.553(4)	135.90

Operacje symetrii:
#1 x,1/2-y,-1/2+z #2 1-x,-y,1-z #3 -x,-y,1-z

Tabela 60. Oddziaływania C–H···O [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(8B)-H(8B2)...O(5C)#2	0.98	2.58	3.146(3)	117
C(8C)-H(8C2)...O(3D)#1	0.98	2.56	3.410(3)	145
C(8D)-H(8D2)...O(5D)#1	0.98	2.60	3.322(3)	131

Operacje symetrii:
#1 x,1/2-y,1/2+z #2 1-x,-1/2+y,1/2-z

Tabela 61. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...O(3B)#1	0.84	1.95	2.759(2)	162.1
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.90	2.694(2)	158.3
O(3C)-H(3C)...N(4G)#2	0.84	1.84	2.669(3)	168.6
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	2.01	2.839(2)	170.9
O(5A)-H(5A)...N(1G)#1	0.84	1.87	2.669(3)	159.3
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.88	2.688(2)	161.3
O(5C)-H(5C)...O(5B)#2	0.84	2.01	2.815(2)	160.4
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.99	2.822(2)	170.4

Operacje symetrii:
#1 -x,-y,-z #2 -x+1,-y,-z

8.8 *Struktura 8 – C-etylorezorcynaren • Morfolina • 4(Morfolina) • 2(i-propanol)*

Tabela 62. Oddziaływania C–H···π, N–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
N(1G)-H(1G)...B#1	0.89(6)	2.61(5)	3.432(4)	153(6)
C(2G)-H(2G1)...A#1	0.99	2.6758	3.649(5)	167.18
C(2G)-H(2G2)...C#1	0.99	2.6573	3.589(6)	157.09
C(3G)-H(3G1)...D#1	0.99	2.5574	3.524(4)	165.31
C(34)-H(34B)...B#2	0.99	2.9257	3.830(5)	152.31
C(41)-H(41A)...D#3	0.98	2.7883	3.730(6)	161.38

Operacje symetrii:
#1 1+x,y,z #2 x,1/2-y,-1/2+z #3 1+x,1/2-y,-1/2+z

Tabela 63. Oddziaływania C–H···O oraz C–H···N [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(4B)-H(4B)...O(3D)#1	0.95	2.56	3.193(6)	125
C(21)-H(21A)...O(501)	0.99	2.39	3.357(6)	165
C(25)-H(25A)...O(40)#3	0.99	2.39	3.308(8)	153
C(25)-H(25B)...O(5B)#4	0.99	2.50	3.372(5)	146
C(31)-H(31B)...O(5A)	0.99	2.53	3.277(5)	132
C(35)-H(35A)..O(5D)#1	0.99	2.49	3.325(4)	142
C(531)-H(53C)...O(3B)#2	0.98	2.58	3.409(13)	142
C(621)-H(62A)...O(5A)	0.99	2.47	3.290(12)	140
C(641)-H(64B)...O(5D)#1	0.99	2.49	3.225(10)	131
C(9A)-H(9A2)...N(601)#5	0.98	2.53	3.407(6)	149

Operacje symetrii:
#1 1+x,1/2-y,1/2+z #2 x,1/2-y,-1/2+z #3 1+x,y,1+z #4 1+x,y,z
#5 1-x,-y,2-z

Tabela 64. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...O(3C)#1	0.84	1.70	2.512(3)	162.3
O(3B)-H(3B)...O(3D)#2	0.84	1.63	2.468(3)	177.1
O(5A)-H(5A)...O(3B)	0.84	1.87	2.702(3)	168.4
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.72	2.545(3)	169.3
O(5C)-H(5C)...O(3D)	0.84	1.81	2.637(3)	168.3
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.84	2.672(3)	173.2
N(20)-H(20B)...O(3C)#3	0.99(4)	1.87(4)	2.839(4)	165(3)
N(20)-H(20A)...N(1G)	1.14(4)	1.61(4)	2.751(5)	178(3)
N(30)-H(30A)...O(631)	1.04(5)	1.66(5)	2.653(6)	160(4)
N(30)-H(30A)...O(602)	1.04(5)	1.75(5)	2.781(15)	169(4)
N(30)-H(30B)...O(5B)#1	0.87(5)	2.03(5)	2.892(4)	171(4)
O(40)-H(40)...O(3D)#4	0.84	2.01	2.850(4)	177.1
O(501)-H(501)...O(5C)#3	0.84	2.31	3.105(5)	157.5

Operacje symetrii:
#1 x,-y+1/2,z-1/2 #2 x+1,-y+1/2,z+1/2 #3 x+1,y,z #4 x+1,-y+1/2,z-1/2

8.9 Struktura 9 – C-metylorezorcynaren • 4(Chinolina) • Etanol

Tabela 65. Oddziaływania π⋯π [Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)- Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)- Cg(J)...⊥Cg(J))
A...G$_1$	4.0058(10)	6.84	16.06	22.89
A...2$_1$#1	4.4635(10)	32.19	22.79	52.91
B...3$_2$#2	3.9479(10)	24.52	5.43	28.78
C...2$_2$#3	4.4583(10)	25.66	22.48	47.90
4$_1$...4$_2$#4	3.6680(16)	1.55	21.26	20.68
4$_1$...3$_2$	3.7731(13)	8.59	19.75	22.80
4$_2$...4$_2$#4	3.6711(16)	0.04	20.71	20.71
4$_2$...3$_1$	4.2957(14)	7.70	26.60	34.27
4$_2$...3$_2$	3.7281(13)	7.11	17.75	17.18
2$_1$...2$_1$#5	3.7355(10)	0.02	12.62	12.62
2$_1$...2$_2$#5	3.9719(10)	0.42	23.63	23.51

Operacje symetrii:
#1 -x,-1/2+y,1/2-z #2 x,1/2-y,1/2+z #3 x,3/2-y,1/2+z #4 1-x,-y,1-z
#5 -x,1-y,-z
indeks **1** oznacza pierścień zawierający azot, indeks **2** oznacza drugi pierścień aromatyczny chinoliny

Tabela 66. Oddziaływania C–H⋯π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(2G)-H(2G)...B	0.95	2.7075	3.542(2)	146.99
C(3G)-H(3G)...C	0.95	2.8844	3.5191(19)	125.19
C(4G)-H(4G)...D	0.95	2.4604	3.358(2)	157.66
C(31)-H(31)...D#1	0.95	2.8514	3.529(2)	129.24

Operacje symetrii:
#1-x,-1/2+y,1/2-z

Tabela 67. Oddziaływania C−H···O oraz C−H···N [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(25)-H(25)...O(5D)#1	0.95	2.59	3.445(2)	150
C(33)-H(33)...O(3C)#2	0.95	2.51	3.185(2)	128
C(7D)-H(7D)...O(3D)#3	1.00	2.58	3.4516(19)	145
C(411)-H(411)...O(5B)#5	0.95	2.57	3.332(3)	138
C(52)-H(52A)...O(3C)#4	0.98	2.47	3.393(3)	157

Operacje symetrii:
#1 -x,1-y,-z   #2 x,-1+y,z   #3 -x,-1/2+y,1/2-z   #4 1-x,-1/2+y,1/2-z
#5 1-x,1-y,1-z

Tabela 68. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(5A)-H(5A)...N(401)	0.84	1.82	2.647(2)	168.6
O(5A)-H(5A)...N(402)	0.84	1.91	2.667(9)	149.5
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.88	2.7127(16)	171.3
O(5B)-H(5B)...N(1G)#1	0.84	1.82	2.6568(18)	172.0
O(5C)-H(5C)...O(5B)	0.84	1.91	2.7388(17)	169.1
O(3C)-H(3C)...O(3D)	0.84	1.90	2.7261(16)	168.0
O(3D)-H(3D)...N(20)	0.84	1.85	2.6819(18)	172.8
O(5D)-H(5D)...O(3A)	0.84	1.88	2.7125(16)	172.4
O(3A)-H(3A)...N(30)	0.84	1.84	2.6681(18)	167.4
O(50)-H(50)...O(3B)#2	0.84	2.12	2.9615(18)	175.3

Operacje symetrii:
#1 -x+1,-y+1,-z+1   #2 x,-y+1/2,z-1/2

8.10 Struktura 10 – C-metylorezorcynaren • 4(Izochinolina)

Tabela 69. Oddziaływania π···π [Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)- Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)- Cg(J)...⊥Cg(J))
A1...C2#1	3.6678(17)	3.51	30.09	29.39
B1...3_2#2	4.3884(18)	28.86	17.96	46.63
C1...A2#3	3.6771(17)	3.81	29.62	29.68
D1...8_1^2	3.887(7)	21.45	4.66	25.46
D1...8_1^1	4.230(8)	19.55	12.67	32.18
B2...7_1^1	3.909(2)	23.94	3.75	27.62
B2...7_1^2	4.362(8)	19.41	11.94	31.01
D2...2_1#4	4.2578(16)	24.20	19.66	33.54

Operacje symetrii:
#1 1-x,-1/2+y,1/2-z   #2 1-x,1-y,1-z   #3 2-x,-1/2+y,1/2-z   #4 x,3/2-y,1/2+z
indeks dolny **1** oznacza pierścień zawierający azot, indeks **2** oznacza drugi pierścień aromatyczny izochinoliny
*7 nieporządek 75%, **8** nieporządek 52%*

Tabela 70. Oddziaływania C–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(12)-H(12)...3_1#1	0.95	2.5990	3.324(3)	133.43
C(15)-H(15)...A2	0.95	2.8196	3.687(3)	152.22
C(21)-H(21)…6_1#2	0.95	2.8639	3.512(3)	126.43
C(22)-H(22)…6_2#2	0.95	2.9704	3.552(4)	120.70
C(26)-H(26)...4_1	0.95	2.5445	3.308(4)	137.45
C(31)-H(31)...4_1	0.95	2.8784	3.514(4)	125.25
C(32)-H(32)...4_2	0.95	2.7987	3.463(4)	127.82
C(36)-H(36)...6_1#4	0.95	2.5033	3.340(4)	146.86
C(47)-H(47)...8_2^1#2	0.95	2.8731	3.569(7)	131.06
C(52)-H(52)...2_1#1	0.95	2.6360	3.386(3)	136.07
C(55)-H(55)...A1#1	0.95	2.9095	3.799(3)	156.21
C(67)-H(67)...7_2^2#1	0.95	2.6603	3.338(7)	128.82
C(751)-H(751)...C1	0.95	2.8110	3.718(6)	160.09
C(771)-H(771)...18#3	0.95	2.6679	3.457(4)	141.01
C(852)-H(852)...C2	0.95	2.7776	3.689(10)	160.87
C(8D1)-H(8D3)...8_2^2	0.98	2.9315	3.876(6)	162.04
C(872)-H(872)...5_2	0.95	2.6448	3.459(7)	144.14
C(8A2)-H(8A5)...7_2^1	0.98	2.9900	3.947(4)	165.51
C(821)-H(821)...5_2	0.95	2.7321	3.563(11)	146.25
C(851)-H(851)...C2	0.95	2.9797	3.871(12)	156.90

Operacje symetrii:
#1 1-x,-1/2+y,1/2-z #2 1-x,1/2+y,1/2-z #3 2-x,1/2+y,1/2-z #4 -x,1/2+y,1/2-z
indeks dolny **1** oznacza pierścień zawierający azot, indeks dolny **2** oznacza drugi pierścień aromatyczny izochinoliny

Tabela 71. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A1)-H(3A1)...O(5B2)#1	0.84	1.93	2.760(2)	169.6
O(3B1)-H(3B1)...N(20)#2	0.84	1.90	2.721(3)	163.9
O(3C1)-H(3C1)...O(5D2)#3	0.84	1.83	2.632(2)	159.1
O(3D1)-H(3D1)...N(701)#2	0.84	1.95	2.784(7)	171.7
O(3D1)-H(3D1)...N(702)#2	0.84	1.95	2.769(18)	163.5
O(5A1)-H(5A1)...O(3D2)#1	0.84	1.99	2.813(3)	165.3
O(5B1)-H(5B1)...N(60)#1	0.84	1.86	2.695(3)	170.8
O(5C1)-H(5C1)...O(3B2)#3	0.84	1.95	2.774(2)	165.9
O(5D1)-H(5D1)...N(50)#1	0.84	1.85	2.672(3)	166.7
O(3A2)-H(3A2)...O(5B1)#4	0.84	2.02	2.832(2)	160.9
O(3B2)-H(3B2)...N(10)#5	0.84	1.86	2.691(3)	170.3
O(3C2)-H(3C2)...O(5D1)#6	0.84	1.95	2.788(2)	175.5
O(3D2)-H(3D2)...N(40)#6	0.84	1.87	2.698(3)	170.7
O(5A2)-H(5A2)...O(3D1)#4	0.84	1.93	2.759(2)	171.3
O(5B2)-H(5B2)...N(801)#5	0.84	1.96	2.777(12)	163.9
O(5B2)-H(5B2)...N(802)#5	0.84	1.97	2.800(13)	170.9
O(5C2)-H(5C2)...O(3B1)#6	0.84	1.86	2.643(2)	153.9
O(5D2)-H(5D2)...N(30)#6	0.84	1.87	2.693(3)	164.4

Operacje symetrii:
#1 –x+1,y-1/2,-z+1/2 #2 x,y-1,z #3 -x+2,y-1/2,-z+1/2 #4 -x+2,y+1/2,-z+1/2
#5 x,y+1,z #6 -x+1,y+1/2,-z+1/2

Tabela 72. Oddziaływania C–H···O [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(17)-H(17)...O(5C1)	0.95	2.40	3.205(4)	143
C(19)-H(19)...O(5A2)#1	0.95	2.43	3.355(4)	165
C(29)-H(29)...O(5C2)#2	0.95	2.51	3.351(4)	148
C(42)-H(42)...O(5A1)#4	0.95	2.48	3.361(5)	154
C(57)-H(57)...O(3C2)#3	0.95	2.43	3.210(4)	140
C(59)-H(59)...O(3A1)	0.95	2.47	3.376(3)	159
C(62)-H(62)...O(3A2)#5	0.95	2.50	3.203(4)	131
C(64)-H(64)...O(3C1)#6	0.95	2.53	3.397(4)	153

Operacje symetrii:
#1 2-x,-1/2+y,1/2-z #2 1-x,1/2+y,1/2-z #3 1-x,-1/2+y,1/2-z #4 1-x,1-y,1-z
#5 1-x,1-y,-z #6 -1+x,1/2-y,-1/2+z

8.11 Struktura 11 – C-metylorezorcynaren • 6(Chinolina)

Tabela 73. Oddziaływania π···π [Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
A1...6_1#1	4.426(3)	40.95	19.09	58.29
C1...$G1_1$	4.252(3)	19.66	24.84	44.29
A2...$G3_1$#1	4.280(3)	28.81	23.70	51.21
$G1_1$...$G2_1$#2	3.779(3)	15.49	21.02	12.33
$G1_1$...$G2_2$#2	4.009(3)	14.38	23.81	22.81
$G1_2$...$G2_2$#2	3.968(3)	15.44	23.37	12.36
$G3_1$...$G4_1$#3	3.869(3)	13.48	29.92	16.58
$G3_1$...$G4_2$#3	4.241(3)	9.77	31.40	29.61
$G3_2$...$G4_2$#3	4.188(3)	11.14	30.46	19.40
2_1...3_1#4	3.512(3)	7.07	12.71	13.72
2_1...3_2#4	4.077(3)	5.50	27.36	32.30
2_1...7_1#5	3.889(3)	5.88	18.15	20.28
2_2...3_1#4	4.016(3)	6.88	31.17	24.68
2_2...3_2#4	4.343(3)	5.34	33.94	33.13
2_2...7_1#5	4.021(3)	5.39	23.73	28.49
2_2...7_2#5	3.799(4)	5.30	19.44	21.56
3_1...4_1	4.026(3)	3.26	23.30	20.72
3_2...4_1	3.872(3)	2.57	16.61	19.09
3_2...4_2	3.860(3)	3.11	20.82	19.04
4_1...5_1	3.817(3)	5.12	22.29	20.29
4_1...5_2	3.748(3)	5.99	17.65	17.16
4_2...5_1	3.965(3)	4.69	27.12	31.32
4_2...5_2	4.420(4)	5.57	35.91	40.70
5_1...6_1	4.155(3)	10.83	8.51	19.32
5_1...6_2	4.111(3)	9.95	25.60	17.26
5_2...6_2	3.753(3)	10.63	9.05	19.20

Operacje symetrii:
#1 1-x,1-y,1-z #2 1-x,-y,1-z #3 1-x,1-y,-z #4 1+x,y,z
#5 x,-1+y,z
indeks **1** oznacza pierścień zawierający azot, indeks **2** oznacza drugi pierścień aromatyczny chinoliny

Tabela 74. Oddziaływania C−H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(21)-H(21)...11#1	0.95	2.9388	3.775(7)	147.52
C(37)-H(37)...$G4_2$	0.95	2.9588	3.816(5)	150.96
C(41)-H(41)...$G1_2$	0.95	2.4973	3.422(6)	164.54
C(51)-H(51)...8_1^2	0.95	2.7474	3.630(6)	154.90
C(61)-H(61)...B1#3	0.95	2.7604	3.379(7)	123.58
C(65)-H(65)...C1#5	0.95	2.7726	3.582(5)	143.59
C(73)-H(73)...C2#8	0.95	2.9232	3.848(7)	164.96
C(77)-H(77)...$G2_2$#6	0.95	2.9639	3.660(8)	131.08
C(82)-H(82)...6_2#7	0.95	2.8253	3.656(6)	146.58
C(2G2)-H(2G2)...A1#2	0.95	2.9259	3.499(5)	120.01
C(3G2)-H(3G2)...A1#2	0.95	2.9491	3.523(5)	120.14
C(6G2)-H(6G2)...D1#4	0.95	2.8087	3.611(5)	142.86
C(6G4)-H(6G4)...B2#9	0.95	2.9016	3.703(6)	142.96

Operacje symetrii:
#1 2-x,-y,1-z #2 1-x,-y,1-z #3 1-x,1-y,1-z #4 -x,-y,1-z
#5 1+x,y,z #6 x,1+y,z #7 -1+x,y,z #8 x,1+y,-1+z
#9 -1+x,y-1+z

Tabela 75. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A1)-H(3A1)...N(20)#2	0.84	1.95	2.791(5)	175.4
O(3B1)-H(3B1)...O(5A1)	0.84	1.98	2.815(4)	170.5
O(3C1)-H(3C1)...N(40)	0.84	1.87	2.712(6)	175.9
O(3D1)-H(3D1)...N(0G2)#3	0.84	1.85	2.689(5)	174.0
O(5A1)-H(5A1)...N(70)#4	0.84	1.92	2.756(5)	177.8
O(5B1)-H(5B1)...O(3C1)	0.84	1.91	2.747(4)	174.1
O(5C1)-H(5C1)...O(3D1)	0.84	1.91	2.721(4)	161.8
O(5D1)-H(5D1)...N(0G1)#5	0.84	1.97	2.805(5)	173.1
O(3A2)-H(3A2)...N(60)#4	0.84	1.90	2.720(5)	166.4
O(3B2)-H(3B2)...N(0G4)#4	0.84	1.93	2.763(5)	172.2
O(3C2)-H(3C2)...O(5B2)	0.84	1.88	2.717(4)	177.4
O(3D2)-H(3D2)...O(3A2)	0.84	2.00	2.834(4)	169.4
O(5A2)-H(5A2)...N(50)#4	0.84	2.00	2.812(5)	161.7
O(5B2)-H(5B2)...N(0G3)#6	0.84	1.94	2.773(5)	173.3
O(5C2)-H(5C2)...N(30)#6	0.84	1.86	2.697(5)	173.1
O(5D2)-H(5D2)...O(5C2)	0.84	1.94	2.763(5)	168.3

Operacje symetrii:
#1 -x+2,-y,-z+2 #2 -x+1,-y,-z+1 #3 x-1,y,z #4 -x+1,-y+1,-z+1
#5 -x,-y,-z+1 #6 x,y,z+1

Tabela 76. Oddziaływania C−H···O oraz C−H···N [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(22)-H(22)...O(5D2)#2	0.95	2.57	3.462(6)	157
C(32)-H(32)...O(5D1)#5	0.95	2.58	3.530(6)	179
C(4C1)-H(4C1)...N(40)	0.95	2.62	3.319(6)	131
C(43)-H(43)...O(3C2)#4	0.95	2.50	3.426(8)	166
C(46)-H(46)...O(3B2)#1	0.95	2.32	3.232(9)	161
C(5G2)-H(5G2)...O(3B1)#3	0.95	2.46	3.367(5)	160

Operacje symetrii:
#1 1-x,1-y,1-z #2 1+x,y,-1+z #3 1-x,-y,1-z #4 x,y,-1+z
#5 -x,-y,1-z

8.12 Struktura 12 – C-etylorezorcynaren • 6.5(Chinolina)

Tabela 77. Oddziaływania π···π [Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
$G1_1...G2_1$	3.8560(18)	9.43	23.31	18.29
$G1_2...G2_1$	3.999(2)	9.98	28.10	21.21
$G1_2...G2_2$	3.844(2)	9.48	17.41	14.51
$2_1...2_2$#1	3.965(2)	1.67	24.38	23.43
$2_1...3_1$	4.140(2)	8.35	31.12	35.72
$2_2...2_2$#1	3.715(2)	0.03	12.83	12.83
$2_2...3_1$	3.881(2)	7.13	23.09	19.10
$2_2...3_2$	3.856(2)	6.03	12.94	17.73
$3_1...4_2$	3.724(2)	13.02	13.61	7.37
$3_2...4_1$	4.023(2)	13.94	15.50	29.25
$3_2...4_2$	4.077(2)	12.09	27.46	28.89

Operacje symetrii:
#1 -x,-1-y,2-z
indeks **1** oznacza pierścień zawierający azot, indeks **2** oznacza drugi pierścień aromatyczny chinoliny

Tabela 78. Oddziaływania C−H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(4G)-H(4G)...C	0.95	2.7511	3.391(4)	125.53
C(13G)-H(13G)...D	0.95	2.9721	3.781(4)	143.82
C(42)-H(42)...$G1_2$#1	0.95	2.9566	3.601(5)	126.23
C(46)-H(46)...A#3	0.95	2.8085	3.652(5)	148.31
C(9B)-H(9B1)...B#2	0.98	2.8660	3.578(4)	130.25

Operacje symetrii:
#1 -x,-y,2-z #2 -x,-y,1-z #3 1-x,-1-y,2-z

Tabela 79. Oddziaływania C–H···O oraz C–H···N [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(3G)-H(3G)...O(3D)	0.95	2.41	3.181(4)	139
C(4D)-H(4D)...N(1G)#2	0.95	2.57	3.278(4)	132
C(6G)-H(6G)...O(5B)	0.95	2.50	3.370(4)	153
C(16G)-H(16G)...O(3B)	0.95	2.57	3.462(4)	157
C(22)-H(22)...O(3D)#2	0.95	2.53	3.206(4)	128
C(32)-H(32)...O(3B)#1	0.95	2.53	3.355(4)	146

Operacje symetrii:
#1 -x,-1-y,2-z #2 -x,-y,2-z

Tabela 80. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3D)-H(3D)...N(11G)#2	0.84	1.96	2.796(3)	172.4
O(5D)-H(5D)...N(1G)#2	0.84	1.87	2.705(3)	175.2
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	1.86	2.697(3)	170.7
O(5A)-H(5A)...N(20)#3	0.84	1.86	2.690(3)	168.0
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.97	2.796(3)	167.3
O(5B)-H(5B)...O(3C)	0.84	1.99	2.811(3)	164.8
O(3C)-H(3C)...N(40)#2	0.84	1.92	2.748(4)	169.0
O(5C)-H(5C)...N(30)#2	0.84	1.96	2.789(3)	170.9

Operacje symetrii:
#1 -x+1,-y,-z+1 #2 -x,-y,-z+2 #3 -x,-y-1,-z+2

8.13 Struktura 13 – C-etylorezorcynaren • Metylowiologen • 3(Metanol)

Tabela 81. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H···A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...Cl(2)#1	0.84	2.23	3.050(2)	167.2
O(3B)-H(3B)...O(30)	0.84	1.77	2.603(3)	174.9
O(3C)-H(3C)...O(40)	0.84	1.87	2.660(3)	157.2
O(3D)-H(3D)...Cl(1)	0.84	2.23	3.069(2)	177.8
O(5A)-H(5A)...O(3B)#2	0.84	1.92	2.755(3)	172.1
O(5B)-H(5B)...O(3C)#3	0.84	1.95	2.764(2)	164.0
O(5C)-H(5C)...O(3D)#4	0.84	2.04	2.880(3)	176.3
O(5D)-H(5D)...Cl(2)	0.84	2.26	3.095(2)	172.7
O(20)-H(20)...Cl(1)	0.84	2.22	3.061(2)	177.5
O(30)-H(30)...Cl(2)#5	0.84	2.16	2.985(2)	166.4
O(40)-H(40)...O(20)#6	0.84	1.90	2.719(3)	164.4

Operacje symetrii:
#1 -x,-y,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+2 #3 -x+2,-y+1,-z+2 #4 -x+1,-y,-z+1
#5 x+1,y+1,z+1 #6 x,y,z+1

Tabela 82. Oddziaływania C–H···O oraz C–H···Cl [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(10G)-H(10A)...O(5B)#1	0.98	2.28	3.211(4)	157
C(3G)-H(3G)...O(5D)#2	0.95	2.56	3.271(4)	131
C(4D)-H(4D)...Cl(2)	0.95	2.74	3.504(3)	138
C(8G)-H(8G)...Cl(1)#2	0.95	2.67	3.583(3)	162
C(10G)-H(10B)...O(5A)#3	0.98	2.58	3.503(4)	157

Operacje symetrii:
#1 -1+x,-1+y,-1+z #2 1-x,-y,-z #3 1+x,y,z

Tabela 83. Oddziaływania C–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(11G)-H(11G)...B#1	0.95	2.8615	3.779(3)	162.60
C(14G)-H(14G)...D#1	0.95	2.4376	3.320(3)	154.29
C(9B)-H(9B1)...A#2	0.98	2.9441	3.541(4)	120.27

Operacje symetrii:
#1 1-x,-y,1-z #2 1+x,y,z

8.14 Struktura 14 – C-etylorezorcynaren • 1.5(Metylowiologen) • 3(Metanol) • Woda

Tabela 84. Oddziaływania π···π[Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)-Cg(J)...⊥Cg(J))
A...G_1	4.020(2)	12.91	31.79	44.68
C...G_1	4.087(3)	14.51	33.37	47.22
C...G_2#1	3.737(2)	5.51	30.05	24.60
D...G_2	4.474(2)	48.29	22.04	52.45

Operacje symetrii:
#1 x,1/2-y,1/2+z
indeksy określają centroidy oparte na aromatycznych pierścieniach gościa zawierające atomy azotu N1G (**1**) i N9G (**2**)

Tabela 85. Oddziaływania C–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(1G)-H(1G2)...B	0.98	2.8805	3.474(4)	119.85
C(3G)-H(3G)...C	0.95	2.9998	3.300(5)	100.02
C(3G)-H(3G)...A	0.95	2.9846	3.258(5)	98.16
C(8A)-H(8A2)...A#1	0.99	2.8978	3.606(5)	129.13

Operacje symetrii:
#1 -x,-y,-z

Tabela 86. Oddziaływania C–H···O, C–H···Cl [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(12)-H(12)...Cl(1)	0.95	2.69	3.634(5)	172
C(15)-H(15)...Cl(2)#2	0.95	2.78	3.715(4)	167
C(16)-H(16)...Cl(3)#3	0.95	2.45	3.389(5)	170
C(10)-H(10B)...O(3A)#4	0.98	2.47	3.367(5)	152
C(7G)-H(7G)...O(3A)	0.95	2.35	3.224(5)	153
C(8G)-H(8G)...Cl(3)#5	0.95	2.66	3.596(5)	169
C(10G)-H(10A)...O(50)#1	0.98	2.57	3.317(6)	134
C(11G)-H(11G)...O(20)	0.95	2.43	3.017(6)	119
C(13G)-H(13G)...O(5B)#5	0.95	2.47	3.181(5)	131
C(1G)-H(1G1)...O(5A)	0.98	2.41	3.298(5)	151

Operacje symetrii:
#1 -1+x,y,-1+z #2 -1-x,1/2+y,-1/2-z #3 -1-x,1-y,-z #4 x,1/2-y,1/2+z
#5 x,1/2-y,-1/2+z

Tabela 87. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...Cl(1)#2	0.84	2.24	3.040(3)	159.8
O(3B)-H(3B)...Cl(3)#3	0.84	2.35	3.170(3)	164.5
O(3C)-H(3C)...Cl(1)	0.84	2.29	3.128(3)	173.8
O(3D)-H(3D)...Cl(2)	0.84	2.22	3.038(3)	163.6
O(5A)-H(5A)...O(50)#2	0.84	1.88	2.714(4)	172.7
O(5B)-H(5B)...Cl(2)#4	0.84	2.20	3.033(3)	169.9
O(5D)-H(5D)...Cl(3)#2	0.84	2.36	3.202(3)	177.6
O(20)-H(20)...O(3B)#5	0.84	2.44	3.118(4)	139.0
O(20)-H(20)...O(5A)#5	0.84	2.46	3.062(4)	129.5
O(30)-H(30)...O(5C)	0.84	1.95	2.711(4)	149.2
O(40)-H(40)...Cl(1)	0.84	2.29	3.110(4)	165.8
O(50)-H(50A)...O(40)	0.966(5)	1.722(16)	2.657(4)	162(4)
O(50)-H(50B)...Cl(2)#4	0.960(5)	2.244(9)	3.197(3)	171(4)

Operacje symetrii:
#1 -x,-y+1,-z #2 x,-y+1/2,z-1/2 #3 x+1,-y+1/2,z+1/2 #4 x+1,y,z+1
#5 x-1,-y+1/2,z-1/2

8.15 Struktura 15 – C-etylorezorcynaren • 0.5(Octan N,N'-dimetylo-4,4'bipirydyniowy) • 2(Metanol) • Woda

Tabela 88. Oddziaływania π···π [Å i °].

Cg(I)...Cg(J)	d(Cg(I)...Cg(J))	<(⊥Cg(J)... ⊥Cg(J))	<(Cg(I)- Cg(J)...⊥Cg(I))	<(Cg(I)- Cg(J)...⊥Cg(J))
A...C#1	4.480(3)	25.75	29.17	46.23
A...G#2	4.099(3)	9.98	34.86	44.82
C...G#2	4.209(3)	15.84	34.57	50.33

Operacje symetrii:
#1 1+x,y,z #2 x,1+y,z

Tabela 89. Oddziaływania C–H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(4G)-H(4G)...B#1	0.95	2.6804	3.559(7)	154.08
C(1G)-H(1G1)...D#2	0.98	2.9099	3.368(7)	109.68
C(1G)-H(1G2)...D#2	0.98	2.9208	3.368(7)	108.87
C(8A)-H(8A2)...C#3	0.99	2.9372	3.707(5)	135.37

Operacje symetrii:
#1 -x,2-y,-z #2 x,-1+y,z #3 1+x,y,z

Tabela 90. Oddziaływania C–H···O [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(1G)-H(1G1)...O(5C)#1	0.98	2.56	3.402(7)	143
C(1G)-H(1G2)...O(3A)#1	0.98	2.41	3.303(7)	152
C(50)-H(50B)...O(5C)#2	0.98	2.55	3.339(6)	138

Operacje symetrii:
#1 x,-1+y,z #2 1+x,-1+y,1+z

Tabela 91. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	2.17	2.964(4)	158.4
O(3B)-H(3B)...O(53)#2	0.84	1.85	2.674(4)	168.5
O(3C)-H(3C)...O(40)#3	0.84	1.93	2.753(5)	167.4
O(3D)-H(3D)...O(20)#4	0.84	1.93	2.747(5)	165.5
O(5A)-H(5A)...O(40)#5	0.84	1.86	2.693(5)	168.4
O(5B)-H(5B)...O(20)#6	0.84	2.13	2.770(5)	132.5
O(5C)-H(5C)...O(52)#7	0.84	1.87	2.692(5)	166.1
O(5D)-H(5D)...O(53)#8	0.84	1.80	2.632(4)	169.5
O(20)-H(20)...O(5B)#9	0.84	1.96	2.770(5)	162.6
O(30)-H(30)...O(3B)#10	0.84	2.06	2.859(5)	157.5
O(40)-H(40A)...O(52)	0.961(11)	1.735(14)	2.687(5)	170(5)
O(40)-H(40B)...O(5A)#2	0.956(11)	1.843(16)	2.784(4)	167(4)

Operacje symetrii:
#1 -x,-y+1,-z #2 -x+1,-y+2,-z+1 #3 -x,-y+2,-z+1 #4 x-1,y,z
#5 x,y+1,z-1 #6 x-1,y+1,z #7 x-1,y+1,z-1 #8 -x+1,-y+1,-z+1
#9 x+1,y-1,z #10 x,y-1,z

8.16 Struktura 16 – C-etylorezorcynaren • Tetrametyloetylenodiamina

Tabela 92. Oddziaływania C–H···O [Å i °].

D-H....A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(4G)-H(4G2)...O(3A)#1	0.99	2.52	3.458(4)	159
C(5G)-H(5G1)...O(3B)#2	0.99	2.46	3.347(5)	148
C(5G)-H(5G2)...O(3C)#3	0.99	2.51	3.501(5)	176
C(8G)-H(8G2)...O(3A)#1	0.98	2.56	3.531(5)	171

Operacje symetrii:
#1 -x,1/2+y,1/2-z #2 1-x,1/2+y,1/2-z #3 1-x,-1/2+y,1/2-z

Tabela 93. Wiązania wodorowe [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(3D)-H(3D)...O(5C)	0.84	1.91	2.753(3)	177.5
O(3A)-H(3A)...O(5D)	0.84	1.83	2.662(3)	171.2
O(5A)-H(5A)...O(5C)#1	0.84	1.93	2.761(3)	171.1
O(3B)-H(3B)...O(5A)	0.84	1.96	2.784(3)	166.2
O(5B)-H(5B)...O(5D)#2	0.84	1.76	2.559(3)	157.5
O(3C)-H(3C)...O(5B)	0.84	1.91	2.743(3)	175.4
O(5C)-H(5C)...O(5D)#3	0.84	1.64	2.479(3)	172.2
N(3G)-H(3G)...O(3D)#4	0.96(5)	2.06(5)	2.862(4)	140(4)
N(3G)-H(3G)...N(6G)	0.96(5)	2.30(5)	2.844(5)	115(4)

Operacje symetrii:
#1 x,y-1,z #2 x+1,y,z #3 -x,y+1/2,-z+1/2 #4 -x,y-1/2,-z+1/2

Tabela 94. Oddziaływania C−H···π [Å i °].

D-H...Cg	d(D-H)	d(H...Cg)	d(D...Cg)	<(D-H...Cg)
C(1G)-H(1G1)...B	0.98	2.5421	3.408(4)	147.38
C(1G)-H(1G3)...A	0.98	3.0763	3.999(4)	157.30
C(2G)-H(2G3)...C	0.98	2.6342	3.512(4)	149.15

8.17 Konformacja cząsteczki receptora

Tabela 95. Odległości atomów węgla C1*i* od płaszczyzny bazowej makrocyklu wraz z odchyleniami.

Struktura	$d_{C1A}(s_{C1A})$ [Å]	$d_{C1B}(s_{C1B})$ [Å]	$d_{C1C}(s_{C1C})$ [Å]	$d_{C1D}(s_{C1D})$ [Å]
Struktura 1	0.0968(20)	0.0082(19)	0.0724(21)	0.0157(19)
Struktura 2	0.1162(15)	0.0699(15)	0.1051(15)	0.0641(15)
Struktura 3	0.1399(19)	0.0483(19)	0.0781(19)	0.0849(19)
Struktura 4	0.0695(23)	0.0488(23)	0.1531(23)	0.0894(23)
Struktura 5	0.0987(25)	0.1115(25)	0.0967(24)	0.0964(24)
Struktura 6	0.1415(22)	0.0436(22)	0.0840(22)	0.0905(23)
Struktura 7	0.0736(22)	0.1037(22)	0.0928(21)	0.0840(22)
Struktura 8	0.0877(33)	0.0669(33)	0.0898(35)	0.1206(33)
Struktura 9	0.0674(17)	0.1159(18)	0.0758(17)	0.1108(17)
Struktura 10^1	0.0245(29)	0.0915(32)	-0.0121(29)	0.1148(30)
Struktura 10^2	0.0099(29)	0.1191(30)	-0.0114(29)	0.0981(30)
Struktura 11^1	0.1138(41)	0.0998(42)	01005(42)	0.1281(42)
Struktura 11^2	0.1386(43)	0.1233(43)	0.0960(44)	0.0954(43)
Struktura 12	0.1245(31)	0.0583(32)	0.1669(31)	0.1375(30)
Struktura 13	0.0952(29)	0.0817(27)	0.0798(28)	0.0649(28)
Struktura 14	0.0717(41)	0.1856(39)	0.0745(40)	0.0456(39)
Struktura 15	0.0962(50)	0.1510(47)	0.0563(50)	0.0834(49)
Struktura 16	0.0908(33)	0.1094(33)	0.1158(33)	0.0943(33)

indeksy **1**, **2** odnoszą się odpowiednio do pierwszej i drugiej cząsteczki rezorcynarenu obecnej w jednostce asymetrycznej

Tabela 96. Odległości atomów węgla C4*i* od płaszczyzny bazowej makrocyklu wraz z odchyleniami.

Struktura	$d_{C4A}(s_{C4A})$ [Å]	$d_{C4B}(s_{C4B})$ [Å]	$d_{C4C}(s_{C4C})$ [Å]	$d_{C4D}(s_{C4D})$ [Å]
Struktura 1	2.8308(20)	-0.4817(19)	2.7902(21)	-0.2019(19)
Struktura 2	2.0576(15)	2.5622(15)	2.0146(16)	2.5130(15)
Struktura 3	2.0145(20)	2.4281(20)	2.1624(20)	2.5230(20)
Struktura 4	2.3057(23)	2.5257(26)	2.0149(26)	2.2604(23)
Struktura 5	2.0749(25)	2.5623(25)	2.0473(25)	2.4448(25)
Struktura 6	1.9909(26)	2.3923(25)	2.1282(22)	2.4721(23)
Struktura 7	1.9215(22)	2.7095(24)	1.9091(22)	2.5322(24)
Struktura 8	2.3850(35)	2.0926(35)	2.5784(37)	2.1524(35)
Struktura 9	2.4402(18)	2.0644(18)	2.5489(18)	2.0578(17)
Struktura 10[1]	-0.5437(30)	2.8277(32)	-0.7070(29)	2.8150(30)
Struktura 10[2]	-0.5792(29)	2.8332(30)	-0.7231(29)	2.8073(32)
Struktura 11[1]	1.6790(44)	2.5282(42)	2.1295(46)	2.3439(42)
Struktura 11[2]	1.6842(45)	2.3078(47)	2.0872(46)	2.5350(46)
Struktura 12	2.1132(33)	2.5273(32)	1.5416(33)	2.2863(32)
Struktura 13	2.7575(29)	0.4477(29)	2.7773(29)	0.7566(29)
Struktura 14	2.7272(41)	1.1781(41)	2.7447(40)	0.7433(41)
Struktura 15	2.7552(50)	0.9297(47)	2.7326(50)	1.2952(49)
Struktura 16	2.3371(36)	2.0503(39)	2.3194(39)	2.2987(33)

indeksy **1**, **2** odnoszą się odpowiednio do pierwszej i drugiej cząsteczki rezorcynarenu obecnej w jednostce asymetrycznej

Tabela 97. Odległości atomów węgla C7*i* definiujących płaszczyznę bazową od tejże płaszczyzny wraz z odchyleniami oraz wartości sumy $(d/s)^2$.

Struktura	$d_{7A}(s_{7A})$ [Å]	$d_{7B}(s_{7B})$ [Å]	$d_{7C}(s_{7C})$ [Å]	$d_{7D}(s_{7D})$ [Å]	$(d/s)^2$ płaszczyzny bazowej
Struktura 1	-0.0171(20)	0.0171(20)	-0.0188(21)	0.0172(20)	296.244
Struktura 2	0.0701(15)	-0.0698(15)	0.0699(15)	-0.0702(15)	8259.366
Struktura 3	0.0403(19)	-0.0401(19)	0.0403(19)	-0.0405(19)	1812.921
Struktura 4	-0.0518(23)	0.0527(23)	-0.0527(23)	0.0523(23)	2028.588
Struktura 5	-0.0369(25)	0.0343(24)	-0.0343(24)	0.0342(24)	841.188
Struktura 6	-0.0775(22)	0.0876(23)	-0.0880(23)	0.0885(23)	5645.852
Struktura 7	0.0016(22)	-0.0017(22)	0.0016(22)	-0.0015(21)	2.104
Struktura 8	0.0375(33)	-0.0377(33)	0.0380(33)	-0.0377(33)	529.345
Struktura 9	-0.0442(18)	0.0442(18)	-0.0381(17)	0.0380(17)	2297.761
Struktura 10[1]	-0.0886(30)	0.0882(30)	-0.0799(29)	0.0885(30)	3363.903
Struktura 10[2]	0.0855(30)	-0.0855(30)	0.0936(32)	-0.0853(30)	3296.961
Struktura 11[1]	-0.0562(41)	0.0593(42)	-0.0616(43)	0.0647(44)	803.396
Struktura 11[2]	0.0493(43)	-0.0545(46)	0.0515(44)	-0.0468(42)	532.360
Struktura 12	0.1357(31)	-0.1393(31)	0.1350(31)	-0.1354(31)	7905.292
Struktura 13	-0.1927(29)	0.1786(27)	-0.1884(28)	0.1944(29)	17921.273
Struktura 14	0.1516(38)	-0.1655(40)	0.1655(40)	-0.1467(38)	6409.453
Struktura 15	0.1683(47)	-0.1789(49)	0.1557(46)	-0.1780(48)	5163.638
Struktura 16	-0.0701(33)	0.0704(33)	-0.0703(33)	0.0697(33)	1794.556

indeksy **1**, **2** odnoszą się odpowiednio do pierwszej i drugiej cząsteczki rezorcynarenu obecnej w jednostce asymetrycznej


Praca doktorska - Aneks
Świerczyński
Dariusz